

UNTERSUCHUNGEN AN KOMPLEXEN
DES SnCl_4 MIT POTENTIELL
BRÜCKENBILDENDEN LIGANDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

BJÖRN BUSCH

aus Hofheim am Taunus

Marburg/Lahn 1975

UNTERSUCHUNGEN AN KOMPLEXEN
DES SnCl_4 MIT POTENTIELL
BRÜCKENBILDENDEN LIGANDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie

der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

BJÖRN BUSCH

aus Hofheim am Taunus

Marburg/Lahn 1975



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 25. 10. 1975

Tag der mündlichen Prüfung am 29. 10. 1975

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung	1
B Theoretischer Teil	5
1. Die Komplexe und ihre Schwingungsspektren	5
Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4N_3	5
a) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$	5
b) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$	6
c) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$	7
d) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$	22
Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4SCN	31
a) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$	31
b) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$	33
c) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$	33
d) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$	44
Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4F	50
a) $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ und $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3\text{NMe}_4\text{F}$	50
b) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$	52
c) Zum Schwingungsspektrum des Präparats $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3 \text{ NMe}_4\text{F}$	62

2. Die Komplexe und ihre Mössbauer-Spektren	66
Allgemeine Ausführungen	66
Die Azide	69
Die Thiocyanate	74
a) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$	74
b) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$	77
Der Fluorokomplex $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$	81
3. Ergänzende Betrachtungen	84
C Experimenteller Teil	87
Die Azide	87
Die Thiocyanate	88
Das Fluorid	90
Schwingungsspektren	90
Mössbauer-Spektren	91
Analysen	91
D Zusammenfassung	92
E Literaturverzeichnis	94

Einleitung

Pseudohalogenidionen werden wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften als Liganden sehr häufig zur Darstellung von Komplexverbindungen benutzt; vor allem bei Übergangsmetallen ist eine große Zahl solcher Komplexe bekannt, die das Anion meist als einzähligen Liganden enthalten ^{1a)}. Gruppierungen, in denen Pseudohalogenidionen als Brücke zwischen mehreren Metallatomen fungieren, sind dagegen relativ selten, obwohl ihnen nach den allgemein üblichen Vorstellungen über Struktur- und Bindungsverhältnisse mehrere zur Koordination geeignete Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Die Basizität der weiteren nicht in einer Bindung festgelegten Elektronenpaare scheint nach der Koordination an ein elektropositives Zentrum vergleichsweise niedrig zu sein, da brückenbildende Pseudohalogenidionen hauptsächlich in Verbindung mit relativ harten Lewis-Säuren bekannt sind. Während durch Pseudohalogenogruppen verbrückte Metallkomplexe mit organischen Substituenten des öfteren Gegenstand von Untersuchungen waren, sind die Kenntnisse gemischter Halogen-Pseudohalogen-Verbindungen, auch unverbrückten Typs, weitaus geringer.

Neben einigen Halogenaziden ¹⁻⁸⁾ seien erwähnt die dimeren, zentrosymmetrische Moleküle bildenden Spezies $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ ⁹⁻¹¹⁾, $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$ ¹²⁻¹³⁾ und $(\text{TaCl}_4\text{N}_3)_2$ ¹⁴⁾ sowie 1:1-Addukte von SbCl_5 mit $\text{N}_3^\ominus$, $\text{NCO}^\ominus$ und $\text{CN}^\ominus$ ¹²⁾.

Ob die bereits 1927 dargestellten "Azidomischsalze" ¹⁵⁾ mit Zusammensetzungen wie $\text{NaZnCl}_2\text{N}_3$ oder $\text{Na}_8\text{AsBr}_3(\text{N}_3)_6$ sowie Präparate der Art $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4(\text{SnCl}_7\text{SCN})$ ¹⁶⁾ tatsächlich hier einzuordnen sind, ist unbekannt.

Es erschien interessant, Substanzen darzustellen, bei denen durch Vergleich mit isoelektronischen Verbindungen Aussagen über relative Struktur- und Bindungsunterschiede gemacht werden könnten. Am erfolgversprechendsten und aufschlußreichsten sollten aus mehreren Gründen Tetrachlorokomplexe des Zinn sein. Bei der ziemlich harten Säure SnCl_4 mochte es am ehesten gelingen, durch Wahl geeigneter Umsetzungsbedingungen trotz der auftretenden negativen Ladungen Pseudohalogenogruppen in Brückenpositionen komplex zu fixieren, obwohl unter Umständen auch pentakoordinierte Substanzen erwartet werden konnten; Zinn als Zentralatom bietet die Möglichkeit, durch Messung des ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Resonanzeffekts mittels einer unabhängigen weiteren Untersuchungsmethode Auskunft über Struktur- und Bindungseigenschaften zu erhalten; zudem ist von Antimonverbindungen als isoelektronischen Substanzen bereits ausführliches Vergleichsmaterial vorhanden, das auch Röntgenstrukturanalysen einschließt. Übrige Vergleichsdaten sollten die ebenfalls darzustellenden bisher unbekannten $\text{SnCl}_4\text{X}_2^{2\theta}$ -Komplexe (X = Pseudohalogen) liefern.

In diesem Zusammenhang interessierten auch die verbrückenden Eigenschaften von Halogenidionen. Während Pseudohalo-

genidbrücken bei Neben- wie bei Hauptgruppenelementen gefunden werden, scheinen zumindest die schwereren Halogenide bevorzugt bei Nebengruppenelementen Brückenfunktionen zu übernehmen; so sind zwar einige stabile mehrkernige Chlorokomplexe vier- oder fünfwertiger Nebengruppenmetalle bekannt, die entsprechenden Zinn- oder Antimonverbindungen dagegen sind teils noch nicht nachgewiesen, teils erst in jüngster Zeit als bei tiefen Temperaturen vorliegend beschrieben worden ¹⁷⁾. Das dürfte seinen Grund in der Existenz energetisch günstig liegender d-Orbitale bei Nebengruppenmetallen haben, über die mittels $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen stärkere Bindungen mit Cl, Br und J möglich sind, während bei Hauptgruppenmetallkomplexen elektrostatische Beziehungen eine bestimmendere Rolle spielen. Damit steht die vergleichsweise niedrige Stabilität gemischter Halogenokomplexe mit leichteren Halogenatomen in Zusammenhang, während bei den Hauptgruppenmetallen die Verhältnisse umgekehrt sind ¹⁸⁾.

Besondere Eigenschaften zur Verknüpfung zweier elektropositiver Zentren scheinen dem Fluoridion zuzukommen, von dem viele durch $M-F \cdots M$ -Bindungen zusammengehaltene oligomere Komplexverbindungen bekannt sind. Diese Brücken unterscheiden sich jedoch von den im allgemeinen vorliegenden im Hinblick auf den Winkel am Brückenatom; der meist nahe bei 180° liegende Winkel am Fluor läßt vermuten, daß hier in der Hauptsache elektrostatische Einflüsse

eine Assoziation bewirken.

Die interessanten, durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärten Strukturen gemischter Antimonchloridfluoride¹⁹⁻²⁰⁾ ließen es wünschenswert erscheinen, auch das Fluoridion in die Untersuchungen an Komplexen des SnCl_4 mit brückenbildenden Anionen einzubeziehen.

Aus Gründen einer günstigen Größenrelation Kation/komplexes Anion wurde als kationische Komponente das Tetramethylammoniumion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ gewählt, wobei im folgenden meist die Abkürzung Me für CH_3 = Methyl verwendet wird.

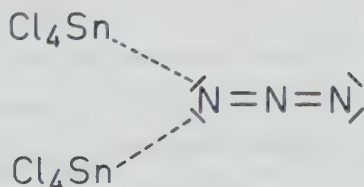
Theoretischer Teil

Die Komplexe und ihre Schwingungsspektren

Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4N_3

a) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$ (I)

Zwischen SnCl_4 und NMe_4N_3 läßt sich ohne Lösungsvermittler keine Reaktion feststellen, die Kristalle des NMe_4N_3 werden nicht benetzt. Kondensiert man jedoch auf NMe_4N_3 , flüssiges SO_2 , das mit SnCl_4 lückenlos mischbar ist ²¹⁻²²), so bildet sich sehr rasch eine gelbe Lösung, die das Anion in komplexer, an SO_2 gebundener Form enthält ²³). Bei Anwesenheit von überschüssigem SnCl_4 verblaßt die Farbe schnell. Nach dem Verdampfen des SO_2 und kurzem Trocknen der ganz leicht rosa gefärbten kristallinen Substanz im HV bei Raumtemperatur entspricht die Gewichtszunahme einer Umsetzung von etwa 2 SnCl_4 pro NMe_4N_3 , was eigentlich nur mit der weitgehenden Beanspruchung zweier freier Elektronenpaare am Anion im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zu erklären ist.



Dem Sn-Atom käme in dieser Formulierung die Koordinationszahl 5 zu, die aller Erfahrung nach bei Sn nur selten auftritt. Der SnCl_4 -Dampfdruck dieser Phase ist be-

trächtlich, die Kristalle rauchen an feuchter Luft, doch ist das Abziehen der über das Umsetzungsverhältnis 1:1 hinausgehenden Menge SnCl_4 sehr zeitraubend; einfacher ist es, den Kristallbrei nach Zugabe von etwas Benzol oder CH_2Cl_2 zu zerkleinern und nach Filtration nochmals im HV zu trocknen. Obwohl nach den Schwingungsspektren weitgehend homöopolar gebundene Azido-Gruppen vorliegen, besitzt das Präparat eine bemerkenswerte mechanische und thermische Stabilität; weder durch Schlag mit dem Hammer noch durch Erhitzen in freier Flamme ist eine Explosion zu erreichen.

b) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$ (II)

Wendet man bei der Reaktion von NMe_4N_3 mit SnCl_4 in SO_2 nur ein halbes Mol SnCl_4 pro Mol Azid an, so scheidet sich beim Abdampfen des Lösungsmittels ein mäßig lösliches weißes kristallines Pulver ab, das nach Trocknen im HV die gewünschte Zusammensetzung aufweist. Beim Arbeiten mit konzentrierten NMe_4N_3 -Lösungen ist es auch möglich, mit einer auf -20°C gekühlten Lösung von SnCl_4 in CH_2Cl_2 bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Azids zu titrieren. Den vollständigen Stoffumsatz erkennt man **IR-spektroskopisch** am Verschwinden der asymmetrischen N_3 -Valenzschwingung des Tetramethylammoniumazids bei 1995 cm^{-1} 24).

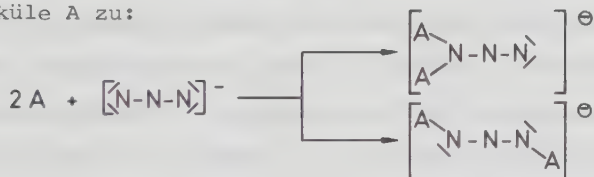
Während die Azidokomplexe von Schwermetallen mit Alkalimetallkationen meist explosiven Charakter besitzen,

scheinen die größeren, weniger polarisierenden Ionen $\text{NMe}_4^{\oplus}$ 25-26), $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{\oplus}$ 27), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\oplus}$ und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\oplus}$ 28) die Verbindungen infolge der hiermit erreichten großen Gitterenergie zu stabilisieren ^{28a)}, was mit der Unempfindlichkeit von (II) gegen plötzliche mechanische oder thermische Beanspruchung in guter Übereinstimmung steht.

Die Verbindung ist erheblich weniger hygroskopisch als (I).

c) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$ (I)

Die Elektronenkonfiguration des Azidions läßt zwei verschiedene Möglichkeiten der Anlagerung zweier Akzeptormoleküle A zu:



Wie verschiedentlich festgestellt wurde ⁸⁾²⁴⁾²⁹⁾, verstärkt sich die Basizität des zweiten freien Elektronenpaares an einem N-Atom nach Beanspruchung des ersten durch ein unbesetztes Orbital eines Akzeptormoleküls, so daß ein weiterer elektrophiler Angriff bevorzugt am α -N-Atom erfolgt. So schließen Thayer et al. ³⁰⁾ auf eine α, α -Bindung im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnN}_3 \cdot \text{SnCl}_4$. Daher sollte eine Verknüpfung zweier SnCl_4 -Moleküle durch zwei Azidionen zu einem Sn_2N_2 -Vierring führen.

Das komplexe Anion von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$ ist isoelektronisch mit $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$, dessen Kristallstrukturbestimmung ¹⁰⁾ einen planaren Sb_2N_2 -Vierring ergab, wobei die Azidogruppen um 24° gegen den Ring geneigt sind, was zu der zentrosymmetrischen Punktgruppe C_{2h} führt. Der Vergleich der Schwingungsspektren ⁹⁾¹¹⁾ der beiden miteinander isoelektronischen Spezies legt für (I) eine ähnliche Struktur nahe.

Es ist jedoch keine schwingungsspektroskopische Unterscheidung von der ebenfalls möglichen Punktgruppe D_{2h} zu treffen, bei der die beiden Azidogruppen koplanar mit dem Sn_2N_2 -Ring sind; dieser Strukturtyp ist im $(\text{TaCl}_4\text{N}_3)_2$ verwirklicht, bei dem Strähle ¹⁴⁾ die Besonderheit fand, daß zwei verschiedene, symmetrieunabhängige dimere Molekeln mit den Punktgruppen C_{2h} und D_{2h} in der Elementarzelle vorliegen. Im Schwingungsspektrum äußert sich dieser Sachverhalt in dem jeweils paarweisen Auftreten von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ im IR- und im Raman-Effekt, deren Banden den beiden symmetriever-schiedenen Molekülformen als Gleich- bzw. Gegentaktschwingungen zugeordnet werden konnten.

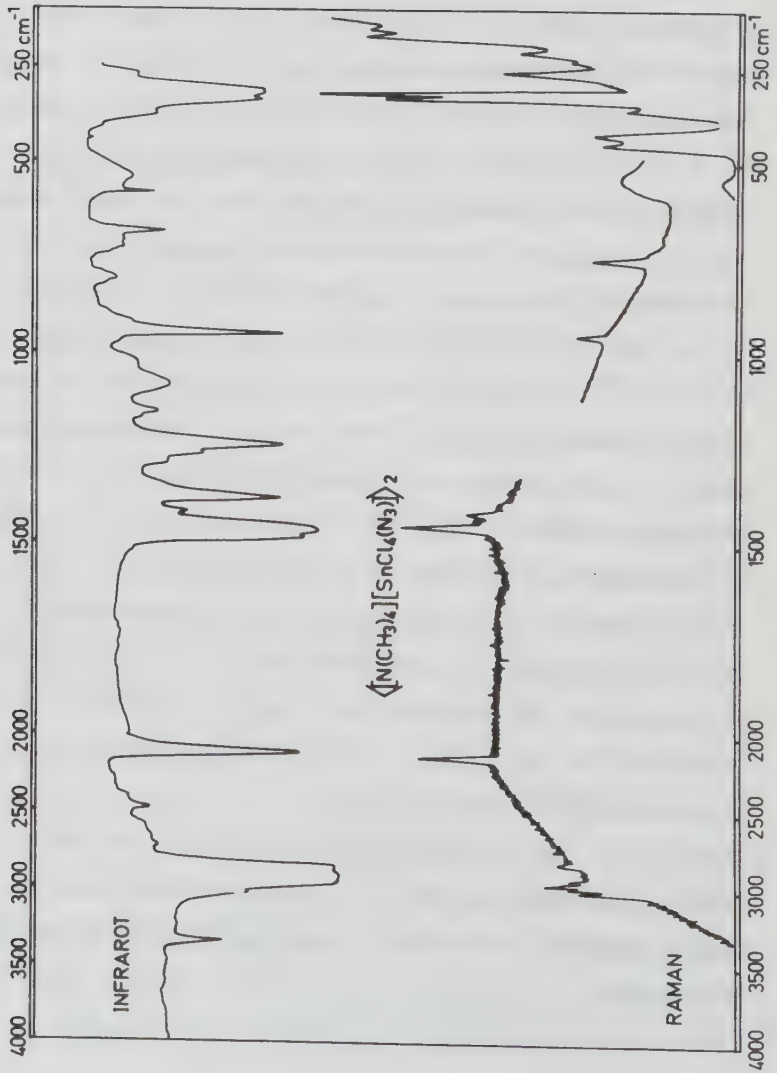
Grundsätzlich muß jedoch auch die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß die beiden Azidogruppen α,ω -Brücken ausbilden. Bisher ist ein derartiges Verhalten von komplexen Aziden allerdings erst bei Übergangsmetallatomen gefunden worden, die von relativ sperrigen Substituenten umgeben sind, wie z.B. erstmals von Ziolo et al. ³¹⁾

bei $[\text{CuN}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]_2$ und später von Pierpont et al.³²⁾ an einem Ni-Komplex gezeigt wurde.

Auch andere Autoren³³⁻³⁴⁾ begründen die Bildung von α, ω -Azidobrücken mit dem Ausweichen des jeweiligen Systems vor einer sterischen Behinderung, die im Falle von α, α -Brücken das System stark destabilisieren müßte. Daß sterischen Faktoren tatsächlich eine dominierende Rolle für das Zustandekommen von gestreckten Azidobrücken zukommt, geht auch aus folgendem Beispiel hervor: In dem durch eine einzelne Azidogruppe verbrückten Komplex $[\text{Ni}_2(1,4,8,11\text{-tetramethyl-}1,4,8,11\text{-tetraazacyclo-tetradecan})_2(\text{N}_3)_3]^\oplus\text{J}^\ominus$ liegt ein Symmetriezentrum vor³⁵⁾. Aufgrund der allen-artigen Elektronenkonfiguration am zentralen N-Atom und der trigonalen Hybridisierung der äußeren Stickstoffatome müßte sich jedoch ein Diederwinkel einstellen wie bei der oben erwähnten Cu-Verbindung. Außerdem ist der Winkel Ni-N-N bis auf 142° aufgeweitet, während normalerweise M-N-N-Winkel zwischen 117° und 132° gefunden werden³⁶⁾. Offensichtlich bewirken die sperrige Konfiguration um die Ni-Atome und die Abstoßung der N_4C_{10} -Ringe untereinander diese ungewöhnliche Geometrie.

Bezogen auf das vorliegende Problem läßt sich nach diesen Erkenntnissen dem Schwingungsspektrum von (I) (wiedergegeben in Tabelle 1 und Abbildung 1) folgendes entnehmen:

Abbildung 1:



Tab. 1: Schwingungsspektrum des $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$

IR		RE		Zuordnung
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
3340	s			$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}} \text{N}_3$
3030	s-m	3038	s-m	} νCH_3
		2978	s	
		2964	s	
		2958	Sch	
		2925	s	
		2820	ss	$2 \times \delta \text{CH}_3$ ⁴¹⁾
2475	s			$2 \times \nu_{\text{s}} \text{N}_3$
		2127	m	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ Gleichtakt (A_g)
2110	sst			$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ Gegentakt (B_u)
1482	st			} δCH_3
		1450	m	
1420	Sch			
1416	s	1414	ss	} CH_3 ⁴¹⁾
1291	Sch			
1262	s			$\delta \text{N}_3 + \gamma \text{N}_3$
1238	st			$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$ Gegentakt (B_u)
1170	ss			
1154	s			
1080	s-m, br			CH_3 ⁴¹⁾
948	st	945	s	$\nu_{\text{as}} \text{NC}_4$
920	Sch			$2 \times \delta \text{NC}_4$ ⁴¹⁾
805	s, br			
		750	m	$\nu_{\text{s}} \text{NC}_4$

Fortsetzung Tab. 1

IR		RE		Zuordnung
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
720	s, br			
682	m			δ N ₃ (A _u)
580	m			γ N ₃ (B _u)
540	s, br	540	m, br	
450	ss	450	m	δ NC ₄
		428	m	ν Sn ₂ N ₂ (A _g o. B _g)
410	Sch			
378	s-m			ν Sn ₂ N ₂ (A _u o. B _u)
		363	s	ν Sn ₂ N ₂ (A _g o. B _g)
338	st			] ν SnCl
		334	st	
		324	st	
315	st, br			
271	s-m			
		264	m	] δ SnNN ₂
235	s-m	235	ss	
215	ss	215	s	
165	m, br	162	s	] δ SnCl
		150	ss	

- 1) Die Azidogruppen liegen als verbrückende Liganden vor. Das ist aus der kurzwelligen Lage der asymmetrischen N_3 -Valenzschwingung zu folgern ¹⁾²⁾⁴⁾⁹⁾¹¹⁾¹⁴⁾³⁷⁾³⁸⁾. Zudem müßte bei nur fünffacher Koordination am Sn-Atom die Bande in beiden Effekten (IR und Raman) koinzidieren.

- 2) Die Zinn-Atome sind an den α -N-Atomen koordiniert. Das ist daraus zu schließen, daß die symmetrische N_3 -Valenzschwingung mit großer Intensität bei kleinen Wellenzahlen auftritt. In den bekannten end-to-end-verbrückten Komplexen findet man sie entweder gar nicht (bzw. nur als Kombinationsschwingung $(\nu_s + \nu_{as})N_3$) oder mit höchstens mittlerer Intensität und deutlich über 1300 cm^{-1} , was mit der bei der lokalen Symmetrie C_2 geringen Dipolmomentsänderung während der Schwingung und den fast oder völlig symmetrischen N_3 -Gruppen dieses Bindungstyps korreliert ³⁹⁾.

- 3) Das komplexe Anion $(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_n^{n\ominus}$ ist dimer und besitzt zentrosymmetrische Symmetrie. Kennzeichnend hierfür ist das jeweils einfache Auftreten von $\nu_{as}N_3$ und ν_sN_3 im IR- bzw. Raman-Spektrum, die den symmetrierlaubten Gegentakt- bzw. Gleichtakt-schwingungen entsprechen. Dadurch wird eine denkbare trimere Struktur wie im $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ ⁴⁻⁶⁾ ausgeschlossen, während höhere geradzahlige Oligomere wegen des Bindungswinkels am N-Atom auszuschließen sind, der zwischen

110° und 120° liegen sollte. Zwar läßt sich im Bereich der SnCl-Valenzschwingungen kein eindeutig belegbares Alternativverhalten beobachten, doch muß hierbei die insgesamt große Anzahl der theoretisch möglichen SnCl-Valenzschwingungen für das Ion $(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2^{2\ominus}$ berücksichtigt werden (4 IR + 4 RE), die erfahrungsgemäß in einem relativ kleinen Frequenzbereich zu erwarten sind ⁴⁰⁾.

- 4) Man kann das Verhalten zweier verschiedener Punktgruppen ausschließen, so daß nur eine der beiden theoretisch möglichen zentrosymmetrischen Strukturen (C_{2h} , D_{2h}) vorliegt.

Die Energiedifferenz der IR-aktiven asymmetrischen N_3 -Valenzschwingungen der unterschiedlichen dimeren Moleküle im $(\text{TaCl}_4\text{N}_3)_2$ -Kristall beträgt 35 cm^{-1} , obwohl die N_3 -Gruppen in den Teilchen mit C_{2h} -Symmetrie nur um 17° gegen die Ta_2N_2 -Ebene geneigt sind, während die gefundenen Unterschiede der Bindungslängen innerhalb der verschiedenen N_3 -Gruppen wahrscheinlich nicht signifikant sind ¹⁴⁾. Ähnliches gilt für das Ion $\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6^{2\ominus}$, bei dem trotz weitgehender struktureller Äquivalenz von terminalen und verbrückenden N_3 -Liganden ³³⁾ die Absorptionen der verschiedenen Gruppen um etwa 40 Wellenzahlen auseinanderliegen ²⁸⁾. Die Schwingungsspektroskopie ist also offensichtlich empfindlich genug, um - in solchen Sonderfällen - auch relativ kleine Strukturunterschiede erkennen zu lassen.

Das Schwingungsspektrum des Anions von (I) wird daher nach der Symmetrie C_{2h} zugeordnet (Tabelle 1), wie sie auch das isoelektronische $(SbCl_4N_3)_2$ ¹⁰⁾ besitzt.

Die Banden des Tetramethylammoniumions weisen wie in allen hier untersuchten Verbindungen keine Besonderheiten gegenüber den Spektren der Tetramethylammoniumhalogenide⁴¹⁾ auf; allerdings wird eine Aufspaltung der Banden der Rasse F_2 (z.B. bei $\sim 1484\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 950\text{ cm}^{-1}$) nur im Falle von ν_{16} , einer symmetrischen CH_3 -Deformation, einige Male beobachtet, während Pétillon et al.²⁵⁾ beim $(NMe_4)_2(Sn(N_3)_6)$ nur unaufgespaltene Banden fanden. In Verbindungen mit größeren Anionen scheint das Tetramethylammoniumkation sich der Symmetrie T_d anzunähern und nicht die Punktgruppe D_{2d} einzunehmen wie in den Halogeniden.

Die niedrige Lage von $\nu_s N_3$ (Gegentakt) bei 1238 cm^{-1} korreliert mit der kurzwelligen von $\nu_{as} N_3$ (Gegentakt) bei 2110 cm^{-1} .

Die entsprechende Gleichtaktschwingungsbande von ν_s wird wegen der starken Fluoreszenz der Substanz im Laserlicht und der dadurch bedingten schlechten Qualität des Raman-Spektrums in diesem Bereich nicht gefunden (vgl. Abbildung 1). Gegenüber dem Spektrum von $(SbCl_4N_3)_2$, dessen N_3 -Valenzschwingungen bei $2138\text{ cm}^{-1}/2145\text{ cm}^{-1}$ (IR/RE) und 1190 cm^{-1} (IR) beobachtet werden⁹⁾, macht sich beim $(SnCl_4N_3)_2^{2-}$ -Ion der lockernde Einfluß der negativen Ladungen bemerkbar. Die Deformations-

schwingungen der Azidogruppen, die ebenfalls nur als Gegentaktbewegungen im IR-Spektrum zu finden sind, liegen bei den bekannten charakteristischen Werten ²⁸⁾³⁶⁾⁴²⁾.

Zur Deutung des langwelligen Bereichs des Schwingungsspektrums von (I) steht als Vergleichsmaterial außer dem Spektrum des $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ noch das IR-Spektrum von $[\text{SnCl}_2(\text{N}_3)_2]_\infty$ zur Verfügung, in dem wie in (I) über α -Azidobrücken verknüpfte Zinnatome vorliegen ²⁾. Die Absorptionen der N_3 -Gruppen dieser polymeren Verbindung besitzen ähnliche Lagen wie die entsprechenden Banden von (I): $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ 2137 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ 1224 cm^{-1} , δN_3 697 cm^{-1} , γN_3 556 cm^{-1} . Beim $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ bestehen in der Literatur Differenzen hinsichtlich der Zuordnung der SbCl -Valenzschwingungen und der Schwingungen des Sb_2N_2 -Ringes zu den Banden im Bereich zwischen 435 cm^{-1} und 236 cm^{-1} . Müller und Dehnicke ⁹⁾ ordnen Banden zwischen 280 cm^{-1} und 260 cm^{-1} Valenzschwingungen des Ringes zu; zwei Gruppen von je vier nahe beieinanderliegenden Banden zwischen 388 cm^{-1} und 356 cm^{-1} (IR) bzw. 405 cm^{-1} und 341 cm^{-1} (RE) halten sie für die je vier bei $\text{D}_{2\text{h}}$ - bzw. $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie zu erwartenden in IR- und Raman-Spektrum alternativ auftretenden SbCl -Valenzschwingungsbanden. Andererseits nehmen Wiberg und Schmid ¹¹⁾, die für die gleiche Verbindung ein etwas anderes, offenbar durch Hydrolyse des Präparats beeinträchtigtes IR-Spektrum angeben, die Zuordnung derart vor, daß sie die höherfrequenten Banden bei 351 cm^{-1} und 373 cm^{-1} (und eventuell

auch 435 cm^{-1}) mit den Schwingungen des Sb_2N_2 -Rings, die längerwelligen Absorptionen zwischen 236 cm^{-1} und 310 cm^{-1} mit SbCl -Valenzschwingungen in Verbindung bringen.

So erscheint eine eindeutige Zuordnung schwierig; doch zusammen mit Spektren von Additionsverbindungen des SnCl_4 vom Typ $\text{cis-SnCl}_4(\text{L-L})$ mit zweizähligen, über Stickstoff koordinierenden Liganden, bei denen durch Verwendung der Zinnisotope ^{116}Sn und ^{124}Sn die Verhältnisse zweifelsfrei geklärt sind ⁴³⁾, läßt sich die Entscheidung über die Zuordnung der Banden von (I) einigermaßen sicher treffen.

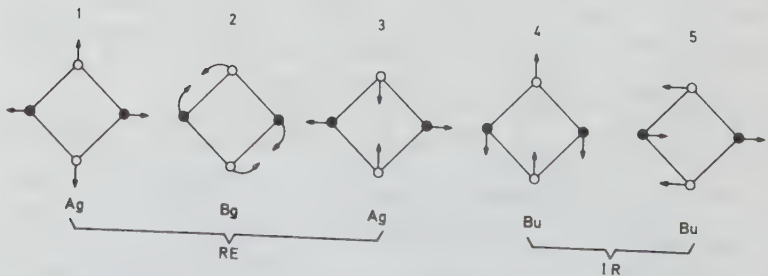
Ohkaku und Nakamoto ⁴³⁾ fanden bei den o.e. Komplexen $\text{cis-SnCl}_4(\text{L-L})$ vier IR-aktive Banden, die SnCl -Valenzschwingungen zugeordnet werden müssen. Drei dieser Banden liegen nahe beieinander zwischen 341 cm^{-1} und 322 cm^{-1} , während die vierte mit niedrigerer Intensität deutlich längerwellig bei etwa 280 cm^{-1} beobachtet wird.

Wiberg und Schmid ²⁾ führen Banden des $\text{SnCl}_2(\text{N}_3)_2$ bei 422 cm^{-1} , $381\text{ cm}^{-1}/371\text{ cm}^{-1}$, $354\text{ cm}^{-1}/322\text{ cm}^{-1}$ und 271 cm^{-1} sowie 211 cm^{-1} an, wobei sie die Banden unter 300 cm^{-1} den SnCl -, die Banden zwischen 300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} den Ringschwingungen zuordnen.

Für das Anion von (I), das Strukturelemente sowohl von $\text{SnCl}_2(\text{N}_3)_2$ - sechsfache Koordination mit anionischen Liganden und vor allem den Sn_2N_2 -Vierring - als auch von $\text{cis-SnCl}_4(\text{L-L})$ - 4 Chloratome und 2 cis-ständige N-Atome - besitzt, erwartet man demnach im IR-Spektrum bis zu vier

SnCl-Valenzschwingungsbanden mit ähnlicher Lage und Intensität wie bei den o.e. Verbindungen. Durch den bindungslockernden Einfluß der negativen Ladungen könnten die Banden allgemein zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein. Für die Valenzschwingungen des Sn_2N_2 -Rings kommt danach das Gebiet oberhalb von 350 cm^{-1} in Betracht. Problematisch ist hierbei, daß sämtliche "Valenz"-schwingungen eines A_2B_2 -Rings (vgl. Abbildung 2) gleichzeitig Deformationscharakter besitzen, dessen Anteil nicht ganz leicht abzuschätzen ist. Der Deformationsanteil ist bei Schwingung 3) offenbar am größten, so daß diese Schwingung unterhalb des angegebenen Bereichs zu suchen sein wird. In Übereinstimmung mit 2) und 11) können die restlichen 4 Schwingungen zwanglos mit den je 2 in IR- und Raman-Spektrum gefundenen Absorptionen bei 378 cm^{-1} und 410 cm^{-1} bzw. 428 cm^{-1} und 363 cm^{-1} in Verbindung gebracht werden.

Abbildung 2:



Für Schwingungen eines Ringes mit schweren Atomen mögen diese Frequenzen recht hoch erscheinen, doch ist zu berücksichtigen, daß die Schwingungsbewegung zum größten Teil von den leichten Stickstoffatomen vollzogen wird. Da die o.a. Autoren, im Gegensatz zu denen obige Zuordnung erfolgt, Sb-Azid-Valenzschwingungen über 400 cm^{-1} finden ¹²⁾ und auch im $(\text{Sn}(\text{N}_3)_6)^{2-}$ -Ion Zinn-Azid-Valenzschwingungen bei etwa 380 cm^{-1} gefunden werden ²⁷⁾, scheint die Annahme berechtigt, daß wegen des relativ polaren Charakters aller Sn-Ligand-Bindungen, der sich auch im Mössbauer-Spektrum widerspiegelt, die Frequenzen der Sn-Azid-Valenzschwingungen durch die Koordination der α -N-Atome an ein weiteres Zinnatom nur geringfügig erniedrigt werden. Denn auch beim $(\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2)^{2-}$ -Ion (Verbindung (II)) werden die Sn-N-Valenzschwingungsbanden bei ähnlichen Wellenzahlen gefunden.

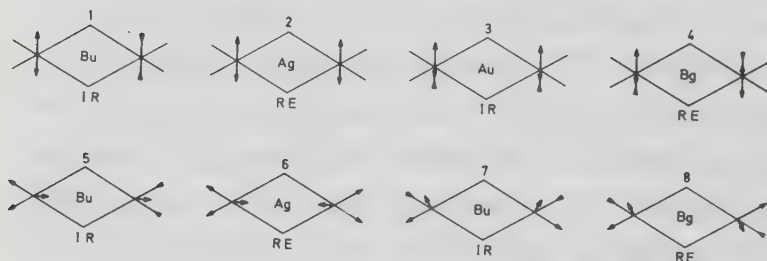
Das deutet möglicherweise darauf hin, daß im Sn_2N_2 -Vierring die Azidgruppen nicht symmetrisch angeordnet sind, sondern bevorzugt an jeweils ein bestimmtes Zinnatom gebunden sind, wie dies auch im $(\text{TaCl}_4\text{N}_3)_2$ beim Dimerentyp I gefunden wurde. Dadurch könnte auch eine zu starke gegenseitige Annäherung der α -Stickstoffatome vermieden werden ¹⁴⁾.

Eine Zuordnung der SnCl-Valenzschwingungsbanden zu bestimmten Schwingungsbewegungen ist kaum möglich schon aus dem Grund, da 8 Banden erwartet ($4\text{ IR} + 4\text{ RE}$), im

Spektrum jedoch nur 6 gefunden werden. Es soll jedoch versucht werden, die Problematik aufzuzeigen.

Für C_{2h} -Symmetrie sind im Prinzip folgende Schwingungen möglich:

Abbildung 3:



Es ist nicht zu erwarten, daß über den schweren Sn_2N_2 -Ring hinweg die ν_s -Schwingungen der jeweils an den beiden Sn-Atomen trans-ständigen Chloratome in größerem Ausmaß mechanisch koppeln, da hierbei die Sn-Atome fast oder völlig (bei $Cl-Sn-Cl = 180^\circ$) in Ruhe bleiben. Daher sollten 1) und 2) zufällig entartet sein. Ähnliches gilt für 3) und 4), die wegen der Beteiligung der Sn-Atome an der Schwingungsbewegung bei kleineren Wellenzahlen gesucht werden sollten. In entgegengesetzter Richtung muß sich jedoch auswirken, daß mit 3) und 4) auch eine Deformation des Ringes verbunden ist.

Ob nun 1), 2), 3) und 4) relativ kurz- oder langwellig zu erwarten sind, hängt stark von den SnCl-Abständen ab, u.U. also auch von den Gegenionen [hier NMe_4^+]. Während im $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ alle SbCl-Abstände fast gleich groß sind ¹⁰⁾, haben im $(\text{TaCl}_4\text{N}_3)_2$ -Dimerentyp I die axialen Cl-Atome deutlich größere Bindungslängen als die in der Ringebene liegenden ¹⁴⁾, ebenso in den halogenoverbrückten Spezies $(\text{NbCl}_5)_2$ ⁴⁴⁾ und $(\text{TiCl}_5)_2^{2-}$ ⁴⁵⁾.

Mit den Schwingungsarten 5) - 8) sind in größerem Maß Bewegungen des Rings verbunden; dabei werden bei 5), 7) und 8) die Bindungsabstände im Ring stärker verändert als bei 6). 5) und 7) könnten also wegen der durch sie bewirkten großen Dipolmomentänderung mit großer Intensität relativ kurzwellig auftreten, was entsprechend für 8) gelten sollte, die "Pulsationsschwingung" 6) hingegen, bei der die Ringbewegung mehr einer Deformation entspricht, dürfte im Raman-Effekt zu einer sehr intensiven, vielleicht etwas längerwelligen Streulinie Anlaß geben. Ein Hilfsmittel bei einer versuchsweisen Zuordnung wäre die Messung der Polarisationsverhältnisse im Raman-Spektrum, denn die Schwingungen der Rasse A_g sind teilweise (bei C_{2h} -Symmetrie) bzw. völlig (bei D_{2h} -Symmetrie) polarisiert, während die anderen depolarisiert sind. Doch lassen sich Polarisationsmessungen im festen Zustand nur an Einkristallen durchführen, die leider nicht erhalten wurden.

Eine ausführliche Zuordnung der SnCl -Schwingungen wird daher wegen der besprochenen Schwierigkeiten nicht vorgenommen; die beobachteten Banden in IR- und Raman-Spektrum stimmen jedoch nach Lage und Intensität sehr gut mit den Verhältnissen bei $\text{cis-SnCl}_4(\text{L-L})$ -Komplexen überein ⁴³⁾⁴⁶⁾.

d) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$ (II)

Für die Diskussion des Schwingungsspektrums von (II) ist zunächst die Frage interessant, welche Ecken des verzerrten Oktaeders die beiden Azidogruppen besetzen. Bei trans-Stellung der Liganden ist wegen des Winkels $\text{Sn-N-N}_2 \neq 180^\circ$ nur die Symmetrie C_2 erfüllt, die auf C_{2v} (Diederwinkel zwischen den N_3 -Gruppen = 0°) bzw. auf die wahrscheinlichste Symmetrie C_{2h} (Diederwinkel = 180°) erhöht sein kann. Die Zentrosymmetrie von C_{2h} müßte zu Alternativverhalten in IR- und Raman-Spektrum führen und somit eine sichere Entscheidung zulassen.

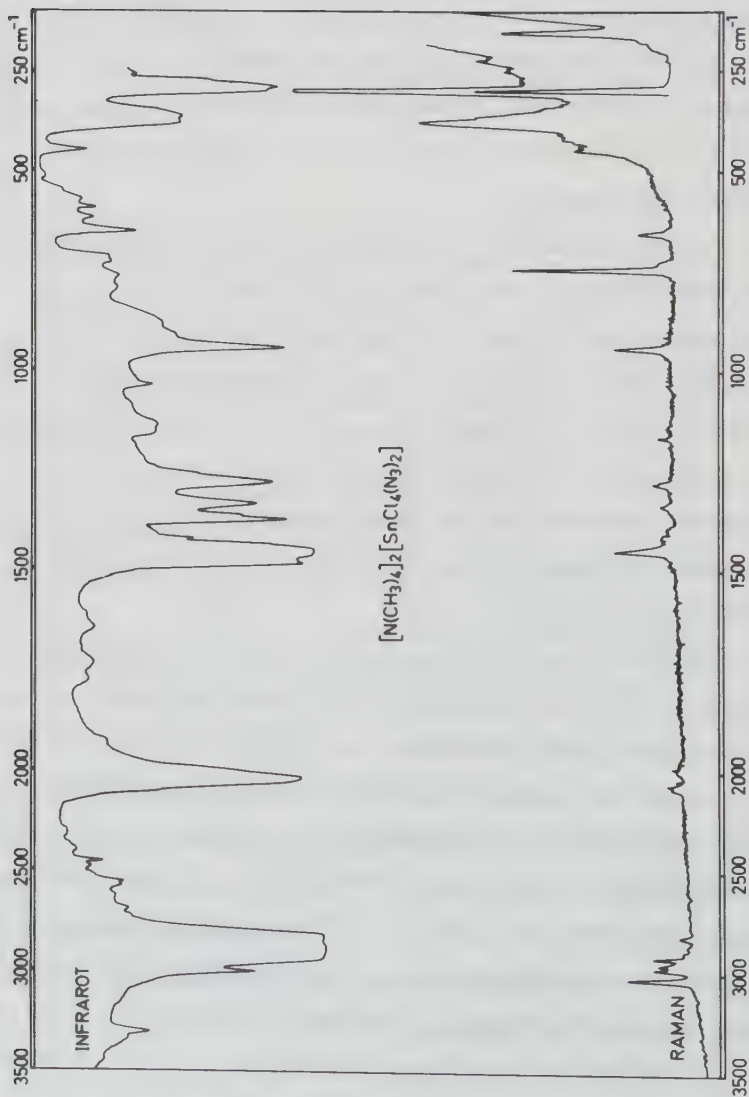
Es ist sogar denkbar, daß auf eine Linearität des Sn-N-N_2 -Winkels geschlossen wird, indem die Punktgruppe D_{4h} vorgetäuscht ist: eine freie Drehbarkeit der Liganden um die SnN -Bindung, die im festen Zustand jedoch ausgeschlossen erscheint, müßte zu einem solchen Verhalten führen. Beattie et al. ⁴⁷⁾ führen zwar bei $\text{SnBr}_4(\text{py})_2$ die gegenüber idealer D_{4h} -Symmetrie erhöhte Bandenzahl im IR-Spektrum auf den Einfluß der Pyridinliganden zurück, der eine Aufspaltung der Schwin-

gungen der Rasse E_u bewirkt, doch scheint beim entsprechenden SnCl_4 -Komplex pseudo- D_{4h} -Symmetrie vorzuliegen ⁴⁸⁾. Ähnliches könnte also auch beim $\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2^{2-}$ -Ion möglich sein, wenn nicht kationische Einflüsse dies verhindern. In jedem Fall von trans-Stellung sollte man jedoch für die SnCl_4N_2 -Baugruppe eine hohe lokale Symmetrie erwarten dürfen, für die das Schwingungsspektrum keine Hinweise gibt.

Bei cis-Stellung der Liganden kommt als höchstmögliche Symmetrie die Punktgruppe C_{2v} in Betracht, bei einer denkbaren Verdrillung der Azidogruppen jedoch auch C_s bzw. C_1 . Eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung ist sehr problematisch, weil sich von den genannten Punktgruppen im polykristallinen Zustand (d.h. ohne Polarisationsmessungen im Raman-Effekt) nur C_{2v} durch 4 IR-inaktive Schwingungen der Rasse A_2 von C_s und C_1 unterscheiden ließe.

In Tabelle 2 und Abbildung 4 ist das Schwingungsspektrum von (II) wiedergegeben. Im IR-Effekt fällt die ungewöhnlich große Intensität von $\nu_{as}\text{N}_3$ (2083 cm^{-1}) auf; die Bande ist zudem durch zwei Schultern konturiert. Dieser Befund ist als Fermi-Resonanz mit der Kombinationschwingung von δN_3 (660 cm^{-1}) und $\nu_s\text{N}_3$ (1335 cm^{-1}) deuthar, so daß dieser Bande keine unmittelbare Aussagekraft bezüglich einer Entscheidung zwischen cis- oder trans-Stellung der N_3 -Liganden zukommt.

Abbildung 4:



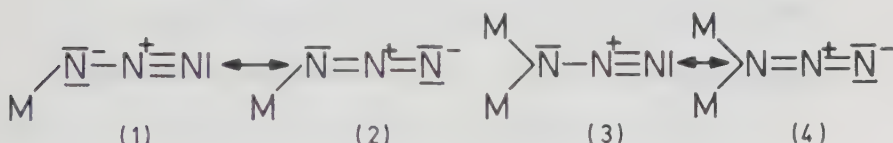
Tab. 2: Schwingungsspektrum des $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$

IR		RE		Zuordnung
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
3340	s			$\nu_{\text{as}}\text{N}_3 + \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
3040	m	3030	s-m	νCH_3
		2978	s	
		2958	s	
		2922	s	
		2820	ss	$2 \times \delta\text{CH}_3$ ⁴¹⁾
2595	s			
2492	s			$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2120	Sch			$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
2083	sst	2085	ss	
		2070	ss	
2030	Sch			
1489	st			δCH_3
		1450	s-m	
1424	s			
1413	ss	1415	ss	
1335	m	1336	ss	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ Gleichtakt
1282	st	1284	ss	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ Gegentakt
1170	s, br	1170	ss	
1135	s, br			
1038	s			
946	st	944	s-m	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$
		747	st	$\nu_{\text{s}}\text{NC}_4$
743	s			

Fortsetzung Tab. 2:

IR		RE		Zuordnung
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
727	s			
660	m	658	s	} δN_3 und γN_3
632	s			
602	s			
581	ss			
557	ss			
452	s-m	450	s	δNC_4
		421	s	
382	m	379	st	} νSnN
369	m	365	Sch	
350	Sch	345	Sch	
310	Sch			} $\nu SnCl$
295	st	299	sst	
280	Sch			
264	ss			
229	s	225	ss	} $\delta SnNN_2$
210	st			
203	st			
169	st			} $\delta SnCl$
		156	m	

Mehrere Faktoren bewirken die langwellige Lage von $\nu_{as} N_3$ gegenüber der entsprechenden Bande von (I): Von den beiden Resonanzstrukturen (1) und (2) für das terminale Azid ist die zweite energetisch deutlich begünstigt; die negative Ladung befindet sich peripher, eventuell in der Nähe der positiven Ladung eines Kations. Das in (2) elektroneivere sp^2 -hybridisierte α -N-Atom kann die Bindungselektronen stärker von M abziehen.



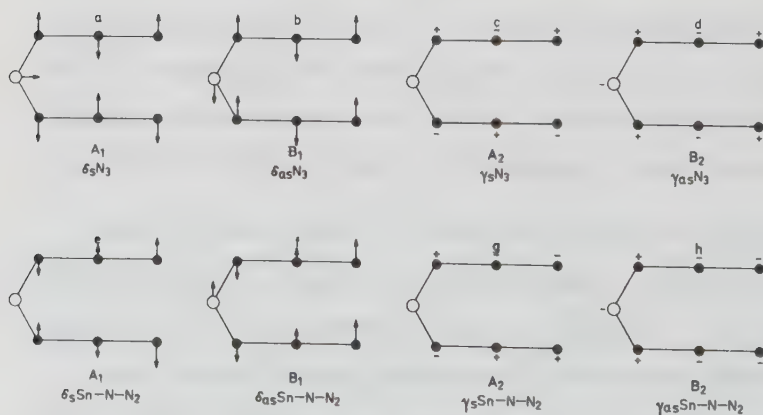
Bei den Resonanzformeln (3) und (4) für den Strukturtyp von (I) hat (3) relativ mehr Bedeutung als (1) bei nicht-verbrückenden Aziden, denn in (4) tragen zwei nebeneinanderliegende Atome positive Formalladungen.

Ein anderer Grund ist darin zu sehen, daß die zweifach negative Gesamtladung des Komplexes sich bei (II) auf nur 6 Liganden verteilt, während in (I) noch 4 weitere Chloratome zur Verfügung stehen. Dadurch wird Grenzstruktur (2) noch weiter bevorzugt, außerdem werden natürlich sämtliche Zinn-Ligand-Bindungen geschwächt, was sich an den Lagen der SnCl -Valenzschwingungsbanden zu erkennen gibt.

Entsprechend der größeren Wahrscheinlichkeit einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte über die N-Atome der Azidogruppen erscheinen die symmetrischen N_3 -Valenzschwingungen gegenüber dem Spektrum von (I) kurzweilig verschoben. Da diese beiden $\nu_s N_3$ sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum koinzidierend auftreten, liegt kein Inversionszentrum vor; die Symmetrie C_{2h} muß also ausgeschlossen werden.

Mit den beiden symmetrischen Valenzschwingungen korrelieren 4 N_3 -Deformationen, deren prinzipielle Bewegungsformen (a - d) in Abbildung 5 dargestellt sind.

Abbildung 5:



Da in der erwarteten Gegen zwischen $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ tatsächlich mehr als 3 Banden beobachtet werden, die δN_3 -Schwingungen zugeordnet werden können, für C_{2v} -Symmetrie jedoch nur 3 Deformationen erlaubt sind (A_1 , B_1 , B_2), ist zu vermuten, daß die Symmetrie C_s oder C_1 vorliegt. Die 4 möglichen Deformationen der Winkel Sn-N-N_2 sind ebenfalls angegeben (e-h), doch die Absorptionen dieser Vibrationsbewegungen sind im Bereich unterhalb 250 cm^{-1} zu suchen, wie Forster et al. ²⁷⁾ durch Berechnung der Normalkoordinaten des $\text{Zn}(\text{N}_3)_4^{2\ominus}$ -Ions zeigten, die auch mit den beim $\text{Sn}(\text{N}_3)_6^{2\ominus}$ -Ion gefundenen Frequenzen in guter Übereinstimmung stehen. Die Bandenlagen der Schwingungen der Azidogruppen von (II) weisen erwartungsgemäß keine auffälligen Besonderheiten gegenüber vergleichbaren Schwingungen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{27)}$ oder $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{7)28)}$ auf, wie aus der Gegenüberstellung in Tabelle 3 hervorgeht.

Die Banden bei 382 cm^{-1} und 369 cm^{-1} sind in Übereinstimmung mit ⁷⁾⁹⁾¹²⁾²⁷⁾ den beiden für cis-Stellung zu erwartenden SnN -Valenzschwingungen zuzuordnen, während im SnCl -Valenzschwingungsbereich die geforderten 4 Banden teils nur als Schultern auftreten (IR), teils nicht zu beobachten sind (RE). Daß im Raman-Effekt hier nur eine einzige Streulinie beobachtet wird, liegt vermutlich an der in diesem Bereich geringen Qualität der erhaltenen Spektren. Doch auch andere Autoren geben an,

Tab. 3:

Zuordnung	(Net ₄) ₂ Sn(N ₃) ₆ 27)		(AsPh ₄) ₂ Sn(N ₃) ₆ 28)		(II)	
	ν (cm ⁻¹)	Int.	ν (cm ⁻¹)	Int.	ν (cm ⁻¹)	Int.
ν_{AsN_3}	[2115	m	2073 a) 2113 b)	alle	2120	Sch
	2080	sst	2055 a) 2080 b)	sst	2083	sst
$\nu_{\text{S N}_3}$	[1340	m	1336	m	2030	Sch
	1288	st	1276	st	1342	m
$\delta_{\text{N}_3}, \gamma_{\text{N}_3}$	[659	st, br	654	m	1282	st
	601	m-st	594	m	660	m
ν_{SnN}	[390	st, br	392	st	632	s
	330	st, br	379	st	602	s
δ_{SnNN_2}	[220	st, br	231	alle	581	ss
	202 (Raman)	m	221	st	382	m
$\delta_{\text{N SnN}}$			207	st	369	m
			118	s	..	ν_{SnCl}
					229	s
					210	st
					203	st
					..	δ_{SnCl}

a) fest

b) Lösung

daß bei $\text{cis-SnCl}_4\text{L}_2$ -Komplexen nicht immer sämtliche erlaubten Banden gefunden werden, entweder weil zufällige Entartungen auftreten oder weil eine oder mehrere dieser Schwingungen nur zu Banden sehr geringer Intensität Anlaß geben ⁴³⁾⁴⁶⁾.

Die Zinn-Chlor-Bindungen von (II) sind gegenüber den Bindungen in (I) deutlich geschwächt, was durch die größere negative Überschußladung pro Zinnatom zu erklären ist; entsprechende Banden sind um etwa 15 - 20 Wellenzahlen bathochrom verschoben. Ein analoger Effekt wird bei den Verbindungen $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ und KSbCl_5N_3 ⁹⁾¹²⁾ beobachtet.

Die Deformationsschwingungen $\delta\text{Cl-Sn-Cl}$ und $\delta\text{Cl-Sn-N}$ werden mit Banden bei $\sim 160\text{ cm}^{-1}$ in Verbindung gebracht; das SnCl_6^{2-} -Ion weist Banden bei 161 cm^{-1} (F_{2g}) und 174 cm^{-1} auf, die zu δSnCl -Vibrationen gehören ⁴³⁾.

Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4SCN

a) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$ (III)

Ohne Lösungsmittel läßt sich zwischen NMe_4SCN und einem aufdestillierten Überschuß SnCl_4 auch bei leicht erhöhter Temperatur keine Reaktion feststellen; doch tritt augenscheinlich eine Umsetzung ein, sobald flüssiges SO_2 aufkondensiert wird. Beim Abdampfen des Lösungsmittels aus der entstehenden Lösung bleibt ein blaßgelblich-grüner Niederschlag zurück, der auch nach mehrstündigem

Trocknen im HV nach seinem Gewicht mehr SnCl_4 enthält als einer Umsetzung im Verhältnis 1:1 entspricht. Durch Abpumpen läßt sich das überschüssige SnCl_4 nur sehr langsam entfernen; innerhalb von 17 h im HV verringerte sich das Verhältnis SnCl_4 : NMe_4SCN nur von 1,42 auf 1,34. Da bei erhöhter Temperatur die Substanz sich in unbekannter Weise zu zersetzen beginnt, wurde versucht, durch Extraktion mit CH_2Cl_2 das anhaftende überschüssige SnCl_4 auszuwaschen. Die erhaltenen Ergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar; offensichtlich findet zumindest bei Siedetemperatur des CH_2Cl_2 eine langsame Dismutierung in C-, H- und N-reichere und -ärmere Produkte statt.

Zum Erfolg führt eine Abwandlung der Methode, die z.B. Creighton ⁴⁹⁾ et al. zur Darstellung von Pentahalogenokomplexen von Sn und Ti sowie Clark ⁵⁰⁾ et al. und Creaser ⁵¹⁾ et al. zur Darstellung halogenoverbrückter binuclearer Ti-Komplexe angewendet haben.

NMe_4SCN wird in einer Lösung von überschüssigem SnCl_4 in CH_2Cl_2 aufgeschlämmt; in die Suspension wird unter Rühren einige Zeit SO_2 als Reaktionsvermittler eingeleitet. Dabei fällt das Produkt in feinkristalliner Form aus. Durch Einleiten von Stickstoff wird das SO_2 zum Teil wieder vertrieben. Nach dem Abfritten und kurzem Trocknen im HV liegt (III) als lockeres, leicht gelbstichiges Pulver vor.

Im geschlossenen Röhrchen ist erst zwischen 140°C und 150°C eine durch Farbveränderung erkennbare Zersetzung zu bemerken, doch zeigt die IR-spektroskopische Untersuchung einer bei 100°C bis 110°C einige Stunden im HV getemperten Probe deutliche Veränderungen in Lage und Intensität der Banden von νCN .

b) $(\text{NMe}_4)_2 [\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (IV)

Beim Zutropfen einer stöchiometrischen Menge SnCl_4 , gelöst in CH_2Cl_2 , zu der gelbgrünen Lösung von NMe_4SCN in SO_2 fallen fast augenblicklich die farblosen Kristalle von (IV) aus.

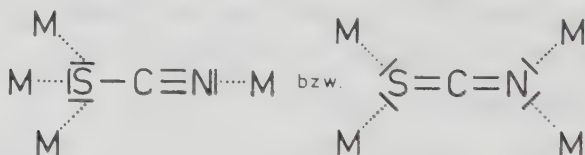
Durch Abdampfen des SO_2 und Zugabe von weiterem CH_2Cl_2 wird die Fällung vervollständigt. Die Verbindung ist im Gegensatz zu (I), (III) und (V) kaum hygroskopisch.

(IV) scheint auch bei der Extraktion von (III) mit siedendem CH_2Cl_2 zu entstehen; darauf deuten die Analysen sowie die Veränderungen des IR-Spektrums bei entsprechenden Versuchen.

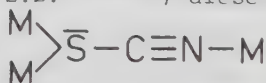
c) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$ (III)

Bei der Darstellung von III wurde festgestellt, daß sich mehr als ein Mol SnCl_4 pro Mol $\text{SCN}^\ominus$ ziemlich fest zu koordinieren vermag. Weller²⁴⁾ fand bei der Umsetzung von $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit NMe_4SCN , daß alle vier freien Elektronenpaare des Anions im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung weitgehend beanspruchbar sind, während eigene Ver-

suche zeigten, daß eine dem komplexen Salz $\text{NEt}_4^+ \text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$ 49) analoge Substanz $\text{NMe}_4^+ \text{SCN}^- \cdot 2 \text{TiCl}_4$ aus den Komponenten in SO_2 leicht darzustellen ist.



Gesichert durch Röntgenstrukturaufklärung sind bisher jedoch nur komplexe Verbindungen, in denen das Thiocyanation eine Verknüpfung zwischen höchstens drei Metallatomen bewirkt, z.B. 52)53); diese Brücken sind vom Typ



Auch bei Alkyl-Cadmium-Thiocyanaten wird diese Koordinationsvariante erwähnt 54). Die bekannteste Art der Brückenbildung des SCN-Ions ist wohl $\text{M}-\text{SCN}-\text{M}'$ 55-59), doch auch andere Verknüpfungsweisen sind möglich:



Über das Schwefelatom verbrückte komplexe Verbindungen sind des öfteren gefunden worden bei metallorganischen Verbindungen wie $[(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)_2\text{SCN}]$ 60), $[(\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{SCN}]$ 61) und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{MSCN}]$ 62) mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ und In , wo man sie schwingungsspektroskopisch nachwies; aber auch röntgenographisch sind sie festgestellt worden, erstmals im $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ 63). Brücken der Art >NCS liegen z.B. in dimeren Tetraalkyl-1,3-diisothiocyanatodistannoxanen $[(\text{CH}_3)_2\text{SnNCS}]_2\text{O}$ vor 64)65) und werden auch für die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}$ angenommen 66).

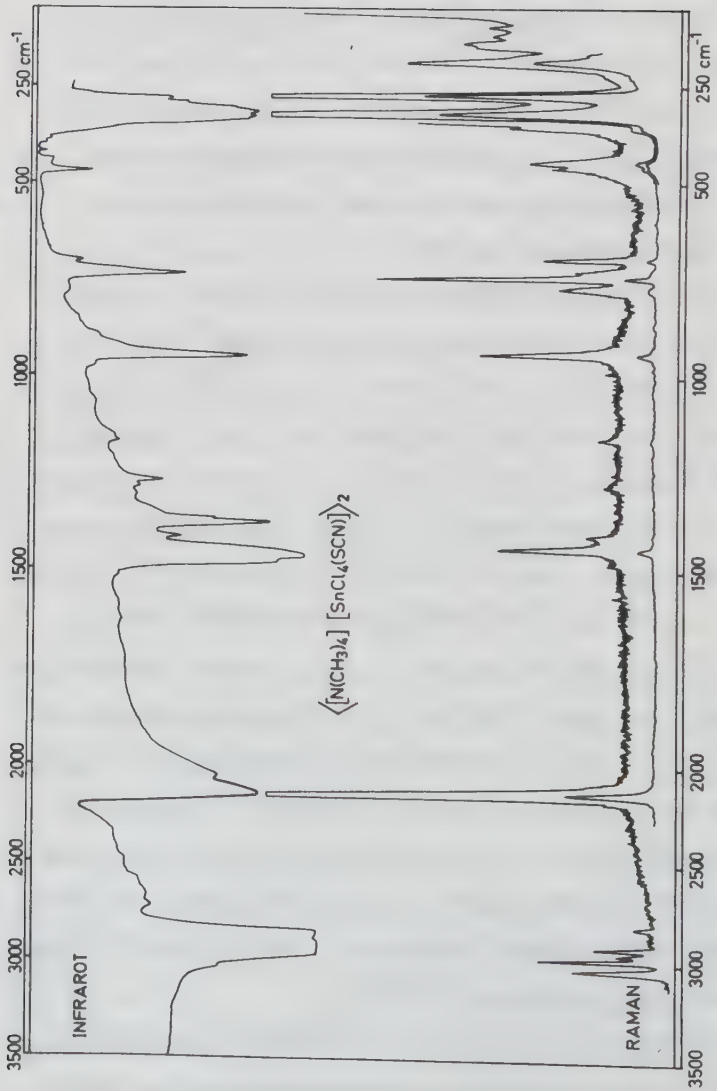
Mit Hilfe des umfangreichen Faktenmaterials über die inneren Schwingungen der SCN-Gruppe sind Kriterien gefunden worden, anhand derer recht sicher eine schwingungsspektroskopische Entscheidung über N- oder S-Koordination nichtverbrückender Thiocyanatgruppen getroffen werden kann ⁶⁷⁻⁷⁰). Da jedoch Ausnahmen vorkommen, vor allem anscheinend bei kationischen Ammin-komplexen ⁷¹⁾⁷²⁾, und auch Überschneidungsbereiche existieren, ist eine sorgfältige Berücksichtigung aller Beobachtungen unerlässlich.

Vor allem an Verbindungen der Platinmetalle ist die Möglichkeit der Bindungsisomerie -SCN oder -NCS untersucht worden ⁷³⁻⁷⁶); die Diskussion darüber, ob hauptsächlich elektronische oder mehr sterische Faktoren oder z.B. Lösungsmiteleinflüsse die Koordinationsart im Einzelfall bestimmen, ist noch nicht abgeschlossen ⁷⁷⁻⁸⁰).

Allgemein gilt, daß die nach der Einteilung von Ahrlund, Chatt und Davies ⁸¹⁾ zur Klasse a zählenden Metalle eher Isothiocyanatokomplexe bilden, während Metalle der Klasse b bevorzugt über das Schwefelatom koordinieren. Zinn, das in seinen koordinativ ungesättigten Verbindungen zur Gruppe der "harten" Säuren ⁸²⁾ gerechnet wird, lagert sich nach den bisherigen Kenntnissen am Stickstoff an, wenn auch z.B. im $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}$ das Schwefelatom eine schwache Bindung zu einer weiteren $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}$ -Einheit ausbildet ⁶⁴⁾⁸³⁾.

Im Schwingungsspektrum von III hingegen (Abbildung 6 und Tabelle 4) belegen die Befunde S-gebundene Thiocyanatgruppen; für anionische Komplexe nehmen die CN-

Abbildung 6:



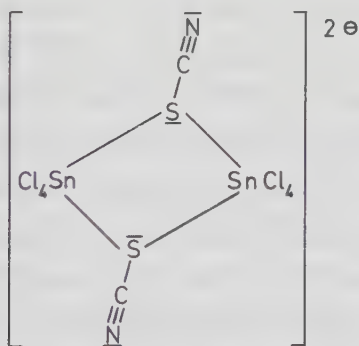
Tab. 4: Schwingungsspektrum des $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$

IR		RE		Zuordnung
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
3035	s	3030	m	} νCH_3
		2978	m	
		2952	s	
		2920	s-m	
		2815	ss	$2 \times \delta\text{CH}_3$ 41)
2136	sst	2138	sst	νCN (A_1)
2060	st			νCN (B_1)
1480	st			} δCH_3
		1444	m	
1413	s	1410	ss	} CH_3 41)
1285	s	1282	ss	
1271	s-m			} $\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$
1170	s	1160	ss	
973	Sch			} $\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$
948	st	943	m	
915	Sch			} $\nu_{\text{S}}\text{NC}_4$
775	ss	772	s-m	
		745	st	} $\nu_{\text{S}}\text{NC}_4$
730	m	728	s	
700	s	697	m	νCS (B_1)
467	m	463	m	δSCN
440	s, br	445	m	δNC_4 oder δSCN
420	ss			δSCN
399	ss			} δSCN
386	ss			

Fortsetzung Tab. 4:

IR		RE		Zuordnung
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
375	Sch			
370	Sch			
360	Sch	357	s	$\nu\text{Sn}_2\text{S}_2$
337	Sch			
330	st			
318	st	320	sst	νSnCl
312	Sch			
308	Sch			
292	s			
282	m			
270	Sch	272	sst	$\nu\text{Sn}_2\text{S}_2 (A_1)$
		186	st	δSnSC oder $\nu/\delta\text{Sn}_2\text{S}_2$
		170	Sch	δSnCl
		150	s	
		138	m	$\delta\text{SnCl}, \delta\text{ClCnS}$
		120	s	
		96	s	

Valenzschwingungsbanden recht kurzwellige Lage ein. Im Erwartungsbereich von ν_{CS} , der je nach Koordinationsart zwischen 780 cm^{-1} und 860 cm^{-1} ($-\text{NCS}$) oder 690 cm^{-1} und 720 cm^{-1} ($-\text{SCN}$) liegt ⁸⁴⁾, ist keine Bande zu beobachten, die auf ein Isothiocyanat schließen läßt, während die Banden bei 772 cm^{-1} und 697 cm^{-1} , die CS-Schwingungen zugeordnet werden müssen, für S-Koordination sprechen. Das jeweils zweifache Auftreten von ν_{CN} und ν_{CS} läßt sich mit einer denkbaren monomeren Spezies $\text{SnCl}_4\text{SCN}^\ominus$ nicht in Einklang bringen, doch lassen sich die Spektren verstehen, wenn man für das Anion von III eine dimere Struktur annimmt, bei der die Zinnatome über Schwefelatome verknüpft sind:



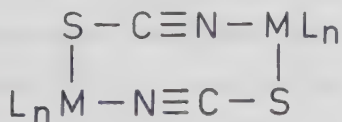
Da die Valenzschwingungen der SCN-Gruppen von III sowohl im IR- als auch im Raman-Effekt und koinzidierend beobachtet werden, dürfte die darin zum Ausdruck gelangende niedrige Symmetrie entweder durch einen nichtebenen Sn_2S_2 -Vierring oder durch nicht zentrosymmetrisch angeordnete SCN-Einheiten bedingt sein und höchstens C_{2v} betragen.

Die >SCN -Brücke im $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ ⁶³⁾ läßt sich nicht direkt mit der Struktur von III vergleichen, da hier - vermutlich wegen der Abstoßung durch die besetzten 4d-Orbitale der Pd-Atome - die beiden Pd-S-Brückenabstände sehr verschieden lang sind. In III findet eine solche Abstoßung nicht statt; dennoch sind die beiden Sn-S-Abstände vermutlich von unterschiedlicher Größe. Denn wegen der stereochemischen Nichtäquivalenz der CN-Gruppe und des nichtbindenden Elektronenpaares am Schwefel läßt sich eine Verzerrung der SnCl_4 -Einheiten vermuten, die zu einem nichtebenen Ring führen muß. In einem nichtebenen Viereck mit paarweise gleichen Seiten ist die Winkelsumme umso größer, je größer des Seitenverhältnis ist. In dem auf jeden Fall gespannten Sn_2S_2 -Ring sollte sich also ein Zustand einstellen, in dem winkelvergrößernde Kräfte, die den Ring eibnen würden, und sterische Behinderungen, die einen nichtebenen Ring mit unterschiedlichen Bindungslängen erzwingen, einander die Waage halten. Je nach der Lage dieses Gleichgewichtes sind mehr oder weniger stark differierende Sn-S-Abstände und von 90° verschiedene Bindungswinkel zu erwarten.

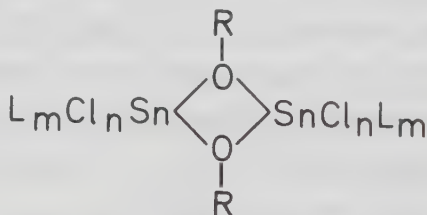
Ein solcher Sachverhalt kann die gefundene niedrige Symmetrie des dimeren Anions erklären. Auch Kistenmacher et al. ⁴⁵⁾ ziehen aus Untersuchungen des $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ Ions den Schluß, daß bindende und nichtbindende Wechselwirkungen mit den terminalen Liganden und/oder Gittereffekte eine Brückenasymmetrie hervorrufen können.

Die Abweichung der SCN-Gruppen von einer zentrosymmetrischen Anordnung, erkenntlich am zweifachen Auftreten von ν_{CN} und ν_{CS} , ist vermutlich außerdem durch Einflüsse der Kationen bedingt; die bei T_d^- oder D_{2d}^- Symmetrie des Tetramethylammoniumions im IR-Spektrum inaktive Bande von $\nu_{\text{S}}\text{NC}_4$ wird im Spektrum von III mit mittlerer Intensität gefunden. Auch dies ist ein Hinweis auf die postulierte >SCN -Struktur und spricht gegen die bekannte Art der end-to-end-Verbrückung, denn wegen des Raumbedarfs der aus dem Koordinationspolyeder hervorstehenden CN-Gruppen wird eher eine gegenseitige symmetrierniedrigende Verzerrung eintreten als bei gestreckten Brücken, die deshalb zentrosymmetrisch angeordnet sein sollten.

Die vorgeschlagene Struktur steht auch mit den experimentellen Befunden des Mössbauer-Spektrums im Einklang (siehe Abschnitt 2), wonach die Isomerieverschiebung von III mit einer Schwefelkoordination und die Quadrupolaufspaltung mit cis-ständigen, verzerrt oktaedrisch am Sn-Atom angeordneten Liganden erklärt werden kann. Verbindungen mit zwei SCN-Brücken zwischen gleichartigen Metallatomen sind bisher fast nur von Übergangsmetallen bekannt mit Strukturen entsprechend 56-59)



Die Platingruppe, bei der dieser Strukturtyp erstmalig gefunden wurde ⁵⁵⁾, ist auf diese Bindungsmöglichkeit etwas eingehender untersucht worden. Alle derart verbrückten Komplexe scheinen jedoch mit Liganden koordiniert, die sterisch anspruchsvoller sind als die Chloratome in III. Möglicherweise ist das der Grund dafür, daß bisher keine Komplexe der hier vorgeschlagenen Struktur bekannt sind. Schwefel- und Sauerstoffbrücken zwischen zwei SnCl_nL_m -Einheiten ($n + m = 4$; $\text{L} = \text{HOR}, \text{Cl}$) in der Art



sind allerdings bekannt z.B. ⁸⁵⁻⁸⁹⁾ und z.T. auch kristallographisch untersucht ⁹⁰⁾. Es sei hier bemerkt, daß eigene Versuche fehlschlügen, das zu dem noch nicht sicher nachgewiesenen $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}]^{2\ominus}$ ⁵¹⁾⁹¹⁾ isoelektronische Ion $\left[\text{Cl}_4\text{Sn} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{SnCl}_4 \right]^{4\ominus}$ als Kaliumsalz aus K_2S und SnCl_4 darzustellen. Die Deformationsschwingungsbanden δSCN werden zwischen 470 cm^{-1} und 420 cm^{-1} gefunden; damit liegen sie in dem Bereich, der für S-gebundene oder -SCN-verbrückende Thiocyanate charakteristisch ist ⁹²⁾. Möglicherweise sind auch die Banden bzw. Schultern, die man mit schwacher Intensität bei 400 cm^{-1} und knapp darunter beobachtet, den δSCN -Schwingungen zuzurechnen, die ja 4 Absorptionen erwarten lassen.

In dem breiten Absorptionsgebiet des IR-Spektrums zwischen $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$, das mehrere Maxima und nicht aufgelöste Schultern zeigt, sind die SnCl- und die SnS- Valenzschwingungen zu suchen. Die hohe Bandenzahl unterstützt durch die darin zum Ausdruck gelangende niedrige Symmetrie den Strukturvorschlag für das Anion von III.

Da in anionischen hexakoordinierten SnCl_4 -Komplexen außer im Fall von Verbindung V bisher anscheinend noch keine SnCl- Banden oberhalb 350 cm^{-1} gefunden wurden, sind die Schultern bei $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ SnS- bzw. Ringschwingungen zuzuordnen ⁹³⁾ (Den Autoren von ⁹³⁾ scheint eine falsche Zuordnung unterlaufen zu sein; als νSnS sind wohl die Banden bei $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ zu deuten, während zwischen 440 cm^{-1} und 490 cm^{-1} Liganden-Schwingungen und/oder Ober- und Kombinationsschwingungen liegen dürften); eine versuchsweise Zuordnung anderer Banden zu bestimmten Schwingungsformen des Ions ist wohl nicht berechtigt. Nur bei der starken Streulinie im Raman-Effekt bei 272 cm^{-1} kann man vermuten, daß sie zu einer Sn_2S_2 -Schwingung gehört.

Die Deformation der Sn-S-C -Winkel und auch eine kombinierte Valenz/Deformations-Schwingung des Rings (Rasse A_g bzw. A_1) könnte bei etwa 200 cm^{-1} liegen ⁹⁴⁾. Hier findet sich im Raman-Spektrum eine Streulinie bei $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$. Die restlichen Banden dürften zu SnCl_n - und ClSn-S- Deformationen gehören.

Es sei bemerkt, daß in IR-Spektren, die nach längerer Lagerung der Substanz angefertigt wurden, eine Schulter

bei 2000 cm^{-1} registriert wird, während bei den übrigen Banden keine Veränderung festzustellen ist. Möglicherweise findet eine langsame Trimerisierung unter Ausbildung eines Sn_3S_3 -Sechsrings statt, wie er in den Diäthylmetallthiocyanaten $(\text{Et}_2\text{MSCN})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) vorliegt ⁶²⁾.

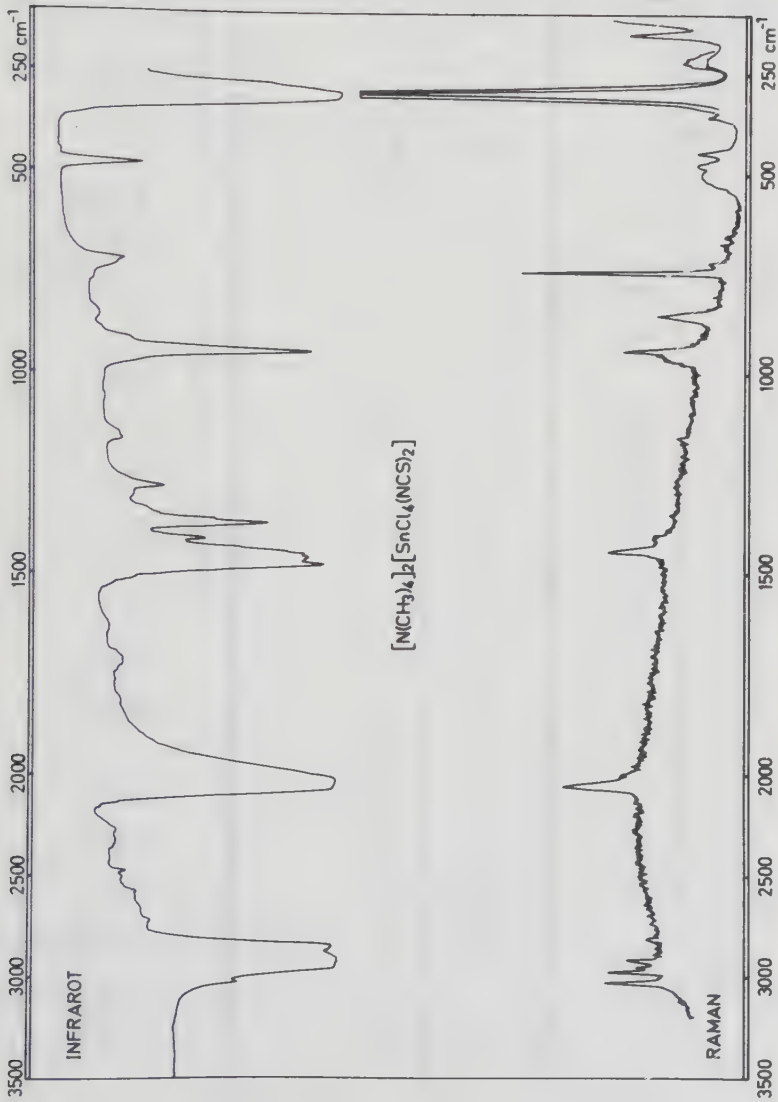
Für das Fehlen der zweiten νCN im Raman-Spektrum von III kann keine Erklärung angeboten werden.

d) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (IV)

In Abbildung 7 ist das Schwingungsspektrum von IV wiedergegeben, die genauen Lagen der Maxima sind zusammen mit den geschätzten Intensitäten und den Zuordnungen in Tabelle 5 angeführt.

Die Banden der drei inneren Schwingungen der NCS-Gruppen, die alle innerhalb des jeweiligen Erwartungsbereichs für N-Koordination liegen, beweisen zweifelsfrei stickstoffgebundene Thiocyanatogruppen. Eine Anlagerung über das Schwefelatom ist ebenso auszuschließen wie eine Brückenfunktion, was schon aus der sechsfachen Koordination des Sn hervorgeht, obwohl auch Strukturen bekannt sind, in denen das Zinnatom pentagonal-bipyramidal u.a. von zwei Isothiocyanatoliganden umgeben ist ⁹⁵⁾. Gegenüber den Banden des $\text{Sn}(\text{NCS})_6^{2-}$ -Ions ⁹⁶⁾ zeigen die Lagen von νCN und νCS in IV eine Stärkung der CN- und eine entsprechende Schwächung der CS-Bindungen an. Die vergleichsweise sehr langwelligen Absorptionen von NCS-Gruppen, die an zweiwertiges Zinn gebunden sind ⁹⁷⁾,

Abbildung 7:



Tab. 5: Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$

IR		RE		Zuordnung
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
3028	m	3028	m	} νCH_3
		2978	m	
		2952	s	
		2917	s	
		2815	ss	$2 \times \delta\text{CH}_3$ ⁴¹⁾
		2060	m	$\nu\text{CN} (\text{A}_{1g})$
2040	sst			$\nu\text{CN} (\text{A}_{2u})$
1480	st			} δCH_3
		1445	m	
1415	s-m	1410	ss, br	} CH_3 ⁴¹⁾
1284	s-m			
965	Sch	965	Sch	} $\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$
947	st	947	m	
915	Sch			
855	ss, br	855	m	νCS
		746	st	$\nu_{\text{s}}\text{NC}_4$
		723	ss	
		500	m, br	δNCS
480	m	480	m	δNCS
448	ss	448	m	δNC_4
		357	s	$\nu_{\text{s}}\text{SnN}_2 (\text{A}_{1g})$
310	sst			$\nu_{\text{as}}\text{SnCl}_4 (\text{E}_u)$
		300	sst	$\nu_{\text{s}}\text{SnCl}_4 (\text{A}_{1g})$

Fortsetzung Tab. 5:

IR		RE		Zuordnung
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
290	Sch			$\nu_{as} \text{SnCl}_4 (E_u)$
280	Sch			$\nu_{as} \text{SnN}_2 (A_{2u})$
		225	s-m	$\nu_s \text{SnCl}_4 (B_{1g})$
		210	s-m	δSnNC
		151	m	$\delta \text{SnCl}_4 (B_{2g})$
		112	s	$\delta \text{NSnCl} (E_g)$

können wegen der niedrigeren Oxidationsstufe des Zentralatoms und wegen der sehr unterschiedlichen Geometrie der Komplexe ohne genauere Untersuchungen über die Struktur dieser Verbindungen nicht zu Vergleichen herangezogen werden.

Die spektroskopischen Daten von IV sichern trans-Stellung der NCS-Liganden. Für die unmittelbare Umgebung des Sn-Atoms ist dann D_{4h} -Symmetrie zu erwarten, jedoch ist zu berücksichtigen, daß als Folge der Beteiligung beider Grenzstrukturen a und b die NCS-Gruppe



wahrscheinlich keine völlig gestreckte Sn-N-CS-Bindung bilden wird ⁹⁸⁾. Im Bereich oberhalb von etwa 250 cm^{-1} sind bei C_{2v} -Symmetrie (cis-Stellung) insgesamt 13 bzw. 14 Schwingungen zu erwarten:

zwei Gleichtakt- und zwei Gegentaktschwingungen von ν_{CN} und ν_{CS} , drei δ_{NCS} (Rassen A_1 , B_1 und B_2), ν_{S} und $\nu_{\text{as}}\text{SnN}_2$ sowie die 4 entsprechenden Bewegungen der SnCl_2 -Gruppen (im Raman-Effekt sind 4 δ_{NCS} -Schwingungen möglich).

Die Zahl der beobachteten Banden ist jedoch deutlich geringer. Bei D_{4h} -Symmetrie sollte für IR- und Raman-Spektrum Alternativverhalten zu beobachten sein, im IR-Spektrum dürften nur die Gegentaktschwingungen von ν_{CN} und ν_{CS} sowie δ_{NCS} (Rasse E_u), $\nu_{\text{as}}\text{SnN}_2$ und $\nu_{\text{as}}\text{SnCl}_4$ (E_u)

in diesem Bereich auftreten. Im Raman-Effekt sind die Gleichtaktschwingungen von ν_{CN} und ν_{CS} erlaubt, außerdem noch δ_{NCS} (E_g), $\nu_{\text{S}}\text{SnN}_2$, $\nu_{\text{S}}\text{SnCl}_4$ und ν_{SnCl_4} (B_{1g}). Der Vergleich mit dem beobachteten Spektrum zeigt, daß bei den Bewegungen in der unmittelbaren Umgebung des Sn-Atoms das Alternativgebot eingehalten wird, während bei den Valenzschwingungen ν_{CS} und bei δ_{NCS} anscheinend zufällige Entartung eintritt. Es ist daher zu vermuten, daß die Punktgruppe D_{4h} für das Anion $\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2^{2-}$ nur angenähert realisiert ist, daß aber der wahrscheinliche Diederwinkel der trans-ständigen NCS-Liganden nur geringen Einfluß auf die Charakteristik der Spektren ausübt. ν_{CN} ist zwar in beiden Effekten breit - charakteristisch für N-Koordination der Thiocyanatogruppe -, und bei cis-konfigurierten Komplexen gelingt es manchmal nur bei tiefen Temperaturen, eine Aufspaltung überlappender ν_{CN} -Absorptionen zu beobachten⁹⁹⁾, doch liegen die Maxima der Banden deutlich um 20 Wellenzahlen auseinander. Beweiskräftig sind die Befunde im Bereich der SnCl - und SnN -Schwingungen; hier wird in IR- und Raman-Effekt nur je eine, jeweils sehr intensive Bande registriert. Damit entsprechen die Verhältnisse bei IV den Ergebnissen von Untersuchungen an trans- SnCl_4L_2 -Komplexen wie $\text{SnCl}_4(\text{Pyridin})_2$, bei denen durch Verwendung der Isotope ^{116}Sn und ^{124}Sn die Bandenzuordnungen eindeutig geklärt sind⁴⁸⁾. Die zweite im Raman-Effekt erlaubte ν_{SnCl_4} wird bei 225 cm^{-1} gefunden, um 20 cm^{-1} gegenüber dem Pyridinaddukt und um 8 cm^{-1} gegenüber SnCl_6^{2-}

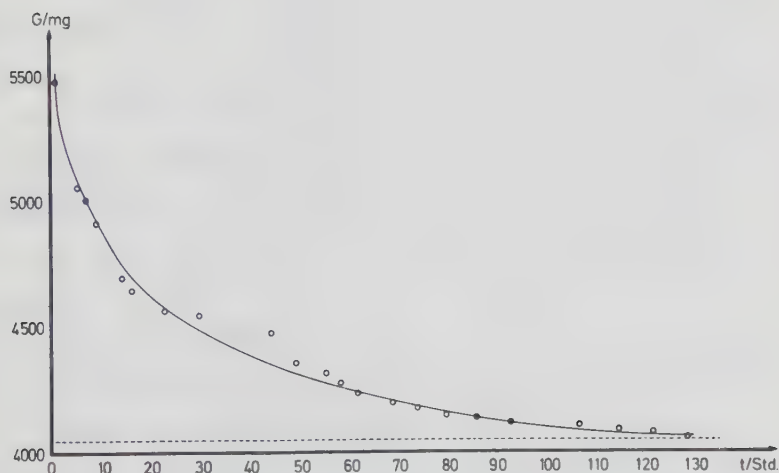
erniedrigt ⁴⁸⁾. Auch die Intensitätsverhältnisse stimmen ausgezeichnet mit den Angaben der Literatur überein ⁴⁸⁾. Eine leichte Konturierung der Bande $\nu_{as} \text{SnCl}_4$ (E_u) scheint normal zu sein ⁴⁶⁾⁴⁸⁾. Die asymmetrische SnN_2 -Valenzschwingung tritt mit einiger Intensität, aber nur als unaufgelöste Schulter bei 280 cm^{-1} im IR-Spektrum auf, die entsprechende symmetrische Schwingung wird im Raman-Effekt wegen der starken Polarität der SnN -Bindung, die auch im Mössbauer-Spektrum durch eine verkleinerte Isomerieverschiebung von IV gegenüber SnCl_6^{2-} zum Ausdruck kommt, mit nur geringer Intensität bei 357 cm^{-1} gefunden. Im $\text{Sn}(\text{NCS})_6^{2-}$ -Ion wurde die SnN -Valenzschwingung bei 318 cm^{-1} beobachtet ⁹⁶⁾; Energieunterschiede zwischen ν_s und ν_{as} bei Sn -Ligandschwingungen in dieser Größenordnung sind nichts Ungewöhnliches ⁴³⁾⁴⁸⁾¹⁰⁰⁾. Die Banden bei 210 cm^{-1} , 151 cm^{-1} und 112 cm^{-1} sind Deformationen δSnNC , δSnClN und δSnCl_4 zuzuordnen.

Reaktion von SnCl_4 mit NMe_4F

a) $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ (V) und $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3 \text{ NMe}_4\text{F}$

Kondensiert man überschüssiges Zinntetrachlorid auf Tetramethylammoniumfluorid, so ist auch nach längerem Rühren keine Reaktion zu beobachten; beim Aufkondensieren von flüssigem SO_2 verläuft die Umsetzung jedoch so rasch, daß die gelbgrüne Farbe des solvatisierten NMe_4F nicht auftritt. Die gebildete Verbindung ist in SO_2 recht gut löslich. Nach dem Abdampfen des Lösungs-

mittels und Evakuieren bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr entspricht das Gewicht des Reaktionsprodukts einer Umsetzung von $4 \text{ SnCl}_4 : 3 \text{ NMe}_4\text{F}$. Ohne Temperaturerhöhung läßt sich durch weiteres Evakuieren des hygroskopischen weißen Pulvers kaum eine Gewichtsabnahme erreichen, obwohl die Substanz, wenn sie einige Stunden im Vakuum belassen wird, SnCl_4 abgibt; die Entfernung dieses Überschusses ist selbst bei $100^\circ - 110^\circ\text{C}$ noch sehr zeitraubend, die durch Wägungen verfolgte Gewichtsabnahme erfolgt offensichtlich asymptotisch bis zum Produkt 1 : 1 (Abbildung 8).



Ein in der Literatur mit Tetraäthylammonium als Kation beschriebener Komplex $\text{SnCl}_4\text{F}_2^{2\ominus}$ (101) ließ sich als $\text{NMe}_4^{\oplus}$ -Salz durch Einsetzen stöchiometrischer Mengen SnCl_4 und NMe_4F in SO_2 nicht herstellen; da das als $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{SnCl}_4\text{F}_2]$ angesprochene Präparat in der Isomerieverschiebung der Mössbauerlinie mit V übereinstimmt und auch das IR-Spektrum ähnlich zu sein scheint - die Angaben der Autoren sind sehr spärlich - (102), ist das Problem überprüfenswert.

b) Schwingungsspektrum von $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ (V)

Wie beim dimeren $(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2^{2\ominus}$ -Ion ist bei V der Vergleich mit der entsprechenden isoelektronischen Antimonverbindung eine wesentliche Hilfe für den Strukturvorschlag und die Bandenzuordnung, da von diesen bereits die Kristallstrukturen bestimmt sind.

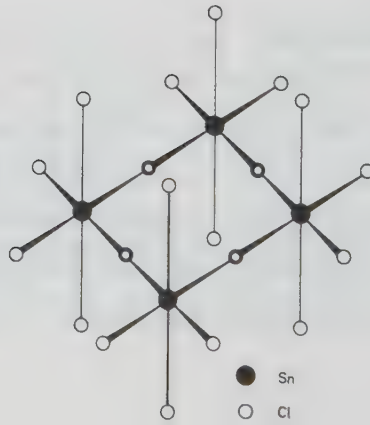
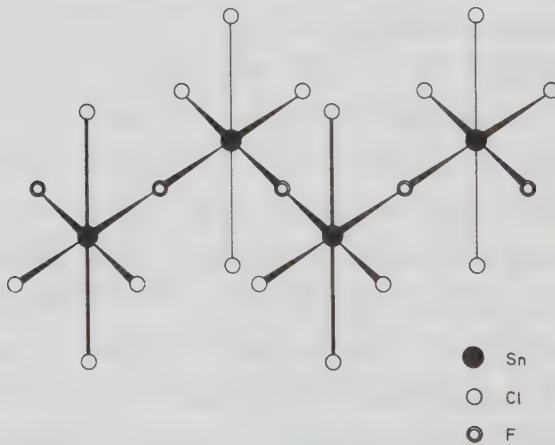
Durch die Vielzahl der Banden werden monomere Einheiten mit fünffach koordiniertem Sn von vornherein ausgeschlossen; die bekannt guten Eigenschaften des Fluoridions als Brückenbildner verlangen einen Strukturvorschlag mit Fluorobrücken, so daß dem Zinnatom die normale Koordinationszahl 6 zukommt. Im Gegensatz zu den Anionen $\text{Cl}^{\ominus}$, $\text{Br}^{\ominus}$, $\text{SCN}^{\ominus}$ und $\text{N}_3^{\ominus}$, bei denen die Anisotropie der Elektronenpaare am koordinierenden Atom zu gewinkelten Brücken führt (60)(103-105), sind die Bindungen an Fluorobrücken i.a. weitgehend gestreckt. Diese Anisotropie der Donatorwirkung scheint bei kleinen, wenig polarisierbaren Ionen wie $\text{F}^{\ominus}$, $\text{H}^{\ominus}$ gegeben zu sein, so daß

sterische und elektrostatische Gründe zu einer Anordnung mit möglichst großen Bindungswinkeln führen¹⁹⁾²⁰⁾¹⁰³⁾¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾. Eine denkbare, über trans-ständige F-Atome verbrückte polymere Struktur, wie sie nach den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen¹⁰³⁾ und nach der geringen Leitfähigkeit¹⁰⁹⁾ beim Verbindungstyp $M_n(R_3GaF)_n$ vorliegt, muß ausgeschlossen werden wegen der Vielzahl der Banden zwischen 400 cm^{-1} und 250 cm^{-1} , wo νSnCl - und eventuell δSnF -Schwingungen erwartet werden. Bei trans-Stellung der Fluoroliganden ist zumindest annähernd D_{4h} -Symmetrie erfüllt, folglich dürfte im IR-Spektrum nur eine νSnCl auftreten. Außerdem ist im Bereich von νSnF die starke Absorption durch Schultern deutlich konturiert, was auf cis-Stellung schließen läßt. Einer ebenfalls möglichen, über cis-ständige F-Brücken verknüpften polymeren Struktur wie in Abbildung 9, die vermutlich im SbF_5 realisiert ist¹¹⁰⁾, widerspricht hingegen das teilweise wahrnehmbare Alternativverhalten, sowie auch die Löslichkeitseigenschaften. Die Befunde belegen daher durch cis-ständige Fluoratome verbrückte oligomere Spezies.

Die geforderten Bedingungen, cis-ständige F-Atome, Winkel am Fluor nahe 180° , Bindungswinkel am Sn nahe 90° und teilweises Alternativverhalten, erfüllt am ehesten das Modell eines tetrameren Ions mit fast ebener Ringstruktur. Dieser Vorschlag gewinnt erheblich an Gewicht durch die Kenntnis der isoelektronischen Antimonverbindung SbCl_4F , deren Kristallstrukturbestimmung vorliegt¹⁹⁾.

Danach ist SbCl_4F aus tetrameren Einheiten aufgebaut, die durch alternierend lange $\text{Sb-F} \cdots \text{Sb}$ -Brücken zustandekommen. Für das Anion von V wird daher eine sehr ähnliche Struktur angenommen; die Besprechung des Schwingungsspektrums soll anhand dieses Modells (Abbildung 10) erfolgen in Anlehnung an Beattie et al. ¹¹⁰⁾, die das Spektrum von $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ auf der Grundlage annähernder C_{4h} - oder D_{4h} -Symmetrie untersuchten.

Abbildung 9 und 10:

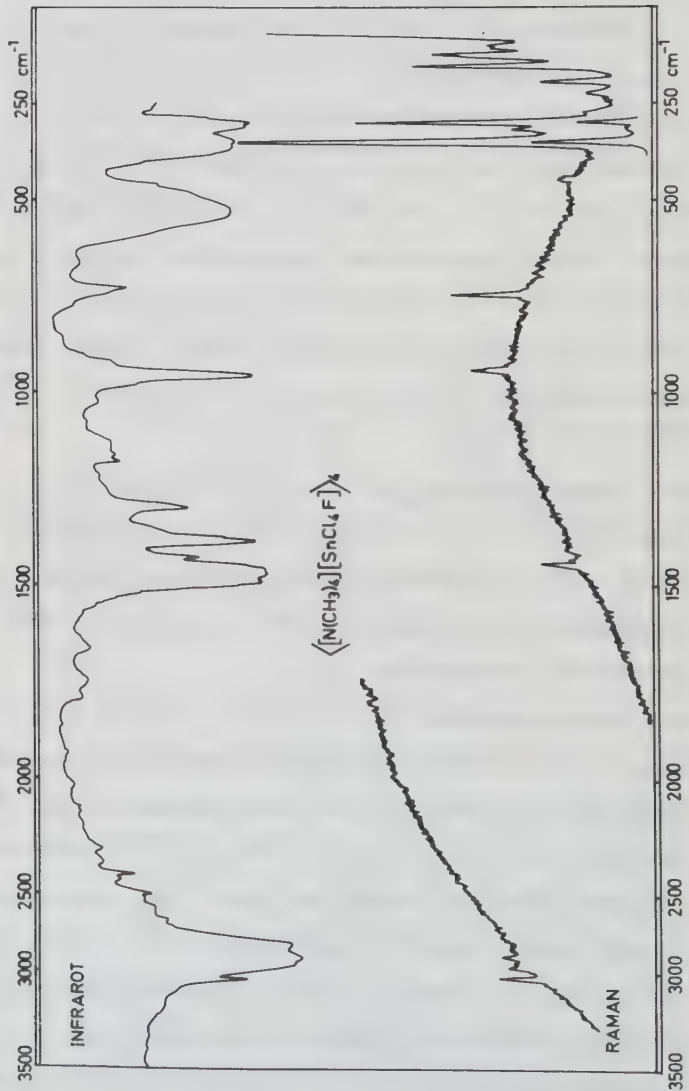


Das Vorliegen unterschiedlicher Sn-F-Bindungslängen zeigt insbesondere die relativ große Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie im Mössbauer-Spektrum an (s. Abschnitt 2), denn bei gleichgroßen Bindungslängen der cis-Liganden sollte ein weitaus geringerer elektrischer Feldgradient am Kernort und damit ein spürbar kleinerer Wert der Quadrupolaufspaltung erzeugt werden ¹¹¹⁾. So wurden in $\text{SnCl}_4\text{X}_2^{2-}$ -Ionen nur wenig verbreiterte Banden im Mössbauer Spektrum registriert ²⁶⁾¹⁰¹⁾, während bei verschiedenen untersuchten Verbindungen mit $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Ionen symmetrische Sb-F-Sb-Brücken die Ausnahme zu sein scheinen ¹⁹⁾²⁰⁾¹⁰⁷⁾¹¹²⁾¹¹³⁾.

Das Schwingungsspektrum von V ist in Abbildung 11 wiedergegeben; die Tabelle 6 enthält außer den genauen Lagen der Banden noch die von Beattie et al. ¹¹⁰⁾ angegebenen Frequenzen des $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ mit den dort vorgenommenen Zuordnungen.

Der Brückencharakter der F-Atome in V wird im IR-Spektrum an der Lage der SnF-Valenzschwingungen deutlich, die gegenüber den SnF-Schwingungen im SnF_6^{2-} -Ion -593 cm^{-1} (A_{1g}), 564 cm^{-1} (F_{1u}) ¹¹⁴⁾ erheblich zu kleineren Energien verschoben sind. Ihre Absorptionen liegen jedoch deutlich kürzerwellig als die entsprechenden Banden des $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$. Die νSnCl -Valenzschwingungen hingegen liegen zwar kürzerwellig als in den anderen untersuchten Komplexen I bis IV und auch als im SnCl_6^{2-} .

Abbildung 11:



Tab. 6: Schwingungsspektren von $(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ und $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ 110)

$(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$				$(\text{SbCl}_4\text{F})_4$			
IR	RE	Zuordnung	IR	RE	Zuordnung		
cm^{-1}	cm^{-1}		cm^{-1}	cm^{-1}			
3040 m							
	3030 s-m	] - νCH_3					
	2975 s						
	2920 s						
1486 st		] - δCH_3					
	1444 s-m						
1421 m							
1295 m							
1173 s							
1155 ss							
1020 ss							
972 Sch							
945 st	945 s-m	] - $\nu_{\text{as}}^{\text{NC}_4}$					
913 Sch							
	745 m	$\nu_{\text{s}}^{\text{NC}_4}$					

Fortsetzung Tab. 6:

196	s-m	δ SnCl (äquatorial)	174	m	204	s
			158	m-st	165	s-m
154	m-st	δ SnCl (axial)			154	m
			140	Sch		
130	Sch				138	s-m
124	m				128	m, Sch
105	s, br				115	s
					98	s-m
					94	s, Sch
					60	ss
					53	ss
					40	ss

Ion ¹¹⁵⁾, was die bindungsverstärkende Wirkung der elektronegativen Fluoratome beweist, aber deutlich niedriger als bei der Antimonverbindung. Ganz Analoges läßt sich beim Vergleich der Spektren von SbF_6^- , $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$, $\text{SbCl}_4\text{F}_2^-$ ¹¹⁶⁾ und SbCl_6^- beobachten. Diese Befunde lassen sich so verstehen, daß die Sn-F..Sn-Brücken offensichtlich fester sind als die Sb-F..Sb-Brücken, während die längerwelligen Lagen der SnCl-Valenzschwingungen Kennzeichen für relativ labilere Bindungen sind. Der bindungslockernde Einfluß der negativen Ladungen des $(\text{SnCl}_4\text{F})_4^{4-}$ -Ions wirkt sich somit bevorzugt auf die Peripherie des Komplexes aus, was bei dem stark elektrostatischen System verständlich ist. Der gleiche Effekt tritt bei dem Verbindungspaar $(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2^{2-}/(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ in Erscheinung, jedoch in nicht so starkem Ausmaß ⁹⁾¹¹⁾. Bei der Zuordnung der SnCl-Banden muß berücksichtigt werden, daß in Komplexen von Hauptgruppenelementen diejenigen Bindungen eine merklich stärkere Verkürzung erfahren, die trans-ständig zu einem stark elektronegativen Liganden stehen, als jene, die sich in cis-Stellungen befinden ¹⁹⁾²⁰⁾¹¹⁶⁾, was unterschiedliche Bindungskraftkonstanten impliziert. Daher werden in Kenntnis der relativen SbCl-Bindungslängen im $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ ¹⁹⁾ die Banden um 350 cm^{-1} äquatorialen, die Banden um 300 cm^{-1} axialen SnCl-Valenzschwingungen zugerechnet.

Beattie et al. ¹¹⁰⁾, die ihre Zuordnungen mit Hilfe von Frequenzen trafen, die sie durch Normalkoordinatenberechnungen unter Annahme sinnvoller Kraftkonstanten erhielten, benutzten für die Aufstellung der Matrizen für alle SbCl-Bindungen die gleichen Kraftkonstanten, was die Zuordnungsunterschiede erklären mag. Obige Autoren berechneten für die F-Sb...F-Deformationsbewegungen Frequenzen um 225 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum in dieser Gegend von ihnen beobachteten Banden haben nur geringe Intensität; daher dürften die recht starken Banden bei etwa 300 cm^{-1} im Spektrum von V zu SnCl-Valenzschwingungen gehören, wenn auch nicht auszuschließen ist, daß wegen der stärkeren F-Sn...F-Brücken deren Deformationsschwingungsbanden in diesem Bereich auftreten könnten, denn im SnF_6^{2-} -Ion wurden sie bei 342 cm^{-1} (F_g) registriert ¹¹⁴⁾. Sie dürften dann aber durch die starken Banden von νSnCl überlagert sein.

Das Schwingungsspektrum von V zeigt, daß die zugrundegelegte Symmetrie C_{4h} nur angenähert gelten kann, da für diese im IR-Spektrum insgesamt nur 3 SnCl-Valenzschwingungen der Rassen E_u (2) und A_u aktiv sind, während mindestens 7, zum Teil allerdings nur als Schultern auftretende Banden gezählt werden. Andererseits werden von den 7 im Raman-Effekt erlaubten νSnCl der Rassen A_g (3), B_g (2) und E_g (2) nur 3 beobachtet. Die Befunde beim $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ sind jedoch ganz ähnlich, wie aus der Gegenüberstellung in der Tabelle 6 hervorgeht.

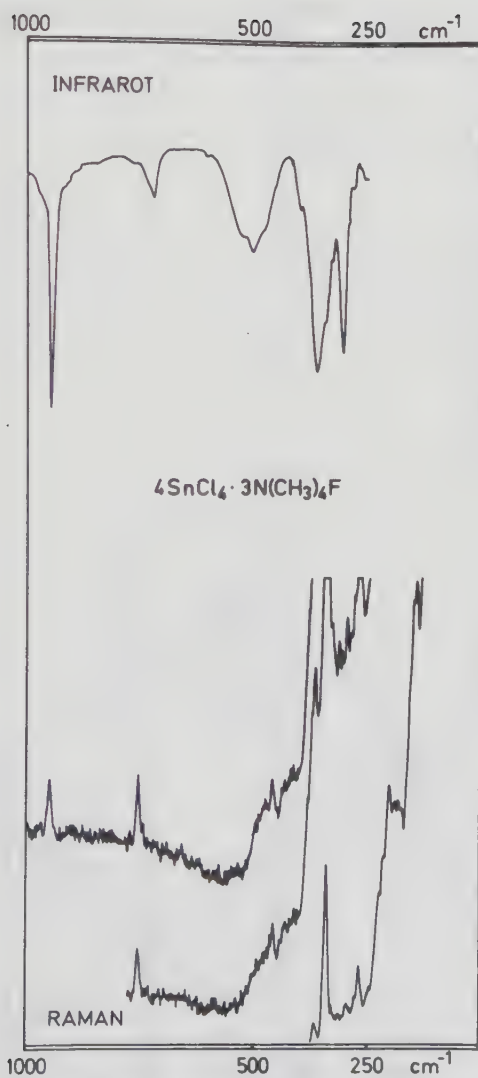
Daß im Raman-Spektrum von V keine SnF-Valenzschwingungsbanden beobachtet werden, hat seinen Grund im stark heteropolaren Charakter dieser Bindungen; auch beim $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$ lassen sich die Streulinien von νSbF nur bei sehr großer Verstärkung beobachten ¹⁹⁾¹¹⁰⁾¹¹⁷⁾.

c) Zum Schwingungsspektrum des Präparats $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3 \text{ NMe}_4\text{F}$ Das Spektrum dieser Substanz (Abbildung 12, Tabelle 7) ist sehr ähnlich dem von V; man kann also eine ähnliche Struktur annehmen. Da nur wenige Banden bei gleichen Wellenzahlen gefunden werden, scheint kein Gemisch von V mit einer anderen Verbindung vorzuliegen.

Im IR-Spektrum ist im Bereich von νSnF eine Verschiebung des Maximums von 525 cm^{-1} auf 505 cm^{-1} festzustellen; der wie bei V breite Absorptionsbereich ist stärker gegliedert, die Schultern treten besser hervor, doch ist dies sicherlich auch auf eine andere Qualität der Nujolverreibung zurückzuführen. Jedoch ist die Intensität von νSnF im Verhältnis zu den Banden von νSnCl deutlich abgesunken. In der Gegend von νSnCl (äquatorial) tritt nur noch eine deutlich vermeßbare Bande auf, ebenso im Bereich von νSnCl (axial), die außerdem an Intensität verloren hat.

Für das Raman-Spektrum gilt, daß die stärksten Streulinien bei kleineren Wellenzahlen als bei V zu finden sind. Trotz der geringen Qualität des Spektrums ab etwa 250 cm^{-1} ist eine Erhöhung der Zahl der Banden in der Gegend um 200 cm^{-1} zu beobachten; unter Berücksichtigung

Abbildung 12:



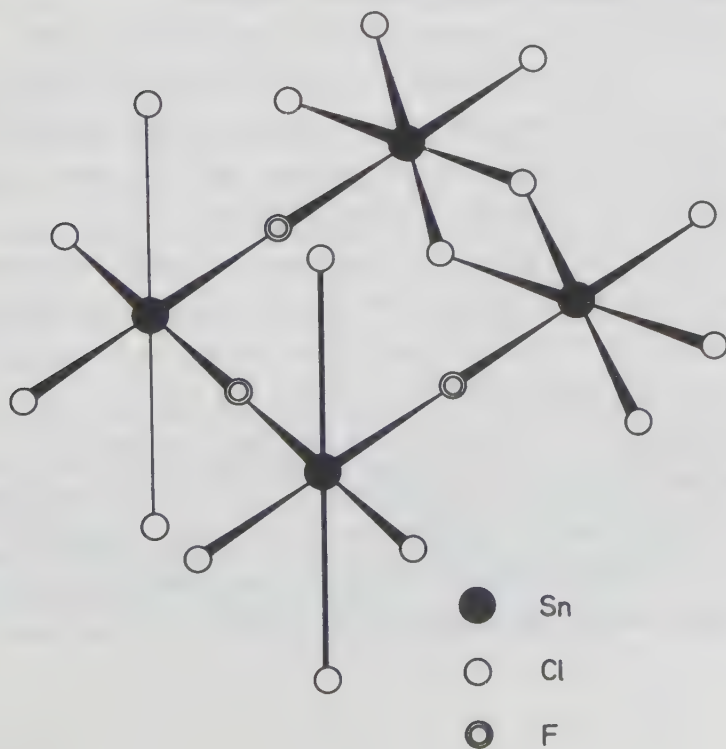
Tab. 7: Schwingungsspektrum von $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3 \text{ NMe}_4\text{F}$

IR		RE	
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.
536	Sch		
505	m		
475	Sch		
455	Sch		
400	s		
380	Sch		
364	st	366	s-m
345	Sch	341	sst
338	Sch		
330	Sch	328	s
		314	ss
306	st		
		296	s
291	Sch		
282	ss	278	Sch
		269	m
		246	ss
		224	Sch
		214	Sch
		204	m
		191	s
		184	s
		175	Sch
		150	Sch
		143	m

des Befundes, daß die Stärke der SnCl-Bindungen gesunken ist, wie aus den Frequenzveränderungen auch von δSnCl (axial) (154 cm^{-1} bzw. 144 cm^{-1}) gefolgert werden kann, sollte die Bande bei 196 cm^{-1} im Raman-Spektrum von V ebenfalls eine bathochrome Verschiebung erfahren. Dann müßte die Bande bei 204 cm^{-1} einer für den 1 : 1-Komplex nicht möglichen Schwingung zuzuordnen sein.

Ein Strukturmodell für die Substanz $4\text{ SnCl}_4 \cdot 3\text{ NMe}_4\text{F}$, das die Daten des Schwingungsspektrums erklären könnte, ist in Abbildung 12a wiedergegeben.

Abbildung 12a:



Es ist denkbar, daß durch die ringförmige Anordnung mit Fluorliganden die bei Zinn bisher noch nicht nachgewiesene Verknüpfungsart zweier Atome über Chlorobrücken stabilisiert wird.

Im Raman-Spektrum des dimeren $(\text{SbCl}_5)_2$ ¹⁷⁾ treten Banden bei 274 cm^{-1} und 267 cm^{-1} auf, die Schwingungen der Brücken-Chloratome zugeordnet werden, sowie eine Bande bei 185 cm^{-1} , die beim monomeren SbCl_5 nicht gefunden wird. Der Vergleich mit dem Spektrum des Präparats $4 \text{ SnCl}_4 \cdot 3 \text{ NMe}_4\text{F}$ läßt es möglich erscheinen, daß diese Banden den Maxima bei 269 cm^{-1} und 204 cm^{-1} entsprechen.

Die Komplexe und ihre Mössbauer-Spektren

Die Messung des Mössbauer-Effekts bei ^{119}Sn ist eine Sonde zur Bestimmung der relativen s-Elektronendichte am Kernort; Mössbauer-Spektren erlauben daher Rückschlüsse auf die chemische Umgebung von Zinnatomen und auf die Bindungen in Zinnkomplexen.

Ein schon früh gefundener Zusammenhang besteht zwischen der Isomerieverschiebung IS und der Elektronegativität der Substituenten. Eine solche Beziehung wurde zuerst an den tetraedrischen Verbindungen SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) beobachtet ¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾ und später bei den oktaedrischen Hexahalogenokomplexen bestätigt ²⁶⁾¹⁰¹⁾. Für beide Verbindungsreihen postulierte man eine lineare Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Summe der Elektronegativitäten der Liganden nach Pauling ²⁶⁾ bzw. nach

Mulliken¹⁰¹⁾. 1971 zeigten jedoch Huheey et al.¹²⁰⁾, daß dieses Modell nur eine Vereinfachung darstellt; denn da die Isomerieverschiebung von der Elektronendichte am Kern abhängt, wird sie primär nicht durch die Elektronegativität der Bindungspartner bestimmt, sondern durch die Ladung, die diese Liganden am Zinnatom erzeugen.

So konnten durch Berechnung der jeweiligen am Sn induzierten Ladung die Mängel der bisherigen Theorie erklärt werden; diese hatten vor allem bei fluorhaltigen Komplexen zu Unstimmigkeiten geführt²⁶⁾, da das kleine Fluoratom sich von den übrigen Halogenen durch seine verringerte Ladungskapazität unterscheidet, oder, anders ausgedrückt, da es trotz seiner hohen Elektronegativität aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit nur wenig Ladung zu übernehmen vermag¹²⁰⁾.

Im allgemeinen allerdings ist die Übereinstimmung zwischen beiden Modellen gut¹²⁰⁾, so daß die Beziehung zwischen der Isomerieverschiebung und der Liganden-Elektronegativität bereits dazu benutzt wurde, eine Gruppenelektronegativität von $N_3^{\ominus}$ ²⁶⁾¹²¹⁾ und $NCO^{\ominus}$ ¹²²⁾ zu berechnen.

Bei einer ungleichmäßigen Ladungsverteilung in den Orbitalen des Zinnatoms besteht am Kernort ein elektrischer Feldgradient, der eine Quadrupolaufspaltung ΔE^Q der Mössbauer-Resonanzlinie bewirkt. Eine solche nicht-kubische Ladungsverteilung kann

- a) durch unterschiedliche Donator/Akzeptor-Eigenschaften zweier Ligandenarten X und Y verursacht werden und/oder
- b) ihren Grund in einer sterisch bedingten Verzerrung des Koordinationspolyeders haben.

Bei Komplexen vom Typ SnX_4Y_2 ist im Fall a) für trans-Stellung der Y-Liganden die Quadrupolaufspaltung etwa doppelt so groß zu erwarten wie für cis-Stellung, was Parish et al.¹²³⁾ unter Annahme eines Punktladungsmodells nach der Methode von Fitzsimmons¹²⁴⁾ berechneten; hingegen ist im Fall b) die Verzerrung bei cis-Stellung der Y-Substituenten am stärksten, der Feldgradient also bei C_{2v} -Symmetrie stärker als bei D_{4h} -Symmetrie²⁶⁾. Der Einfluß des Faktors a) ist bei starken Unterschieden in den Donatoreigenschaften erheblich größer als die Wirkung einer Verzerrung der Koordinationssphäre; das zeigt sich daran, daß durch Addition von aus Erfahrungswerten gewonnenen partiellen Quadrupolaufspaltungsmomenten p.q.s. eine relativ gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten von ΔE^Q auch für solche Substanzen erreicht wird, in denen eine beträchtliche Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Sn-Atoms zu erwarten ist¹¹¹⁾. Doch wird beobachtet, daß die größten Abweichungen von diesem Additivitätsverhalten bei solchen Verbindungen auftreten, in deren Strukturen die Anordnung der Liganden erheblich von regulärer O_h -Symmetrie abweicht¹¹¹⁾.

Die sterischen Faktoren b) müssen umso mehr an Bedeutung gewinnen, je ähnlicher die elektronischen Eigenschaften der Gruppen X und Y sind; da in dem Modell der Additivität von partiellen Quadrupolaufspaltungsmomenten z.B. für die Atome F, Cl und Br gleichgroße p.q.s.-Werte angesetzt werden¹¹¹⁾, ist es im Hinblick auf die hier untersuchten Komplexe wohl kaum mit Erfolg anzuwenden. Sein Gültigkeitsbereich erstreckt sich in der Hauptsache auf Substanzen, die überwiegend kovalent gebundene Liganden enthalten.

In Tabelle 8 sind die ermittelten Werte der Isomerieverschiebung IS - relativ gegen SnO_2 - und der Halbwertsbreite Γ angegeben; es wurde jeweils auch eine Zwei-Linien-Anpassung durchgeführt, um die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q abzuschätzen.

Die Größe von χ^2/Kanal stellt ein Maß für die Güte der Anpassung dar, die umso besser ist, je kleiner der Wert von χ^2 ist. Zu Vergleichszwecken sind noch einige aus der Literatur erhaltene Angaben aufgeführt.

Die Azide

Die Befunde für I und II zeigen deutlich die sehr ähnlichen Bindungsverhältnisse in den beiden Azidokomplexen. Es ist zu beachten, daß die Größe der Isomerieverschiebung von $(\text{NMe}_4)_2\text{SnX}_6$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$ und damit die partiellen elektronischen Beiträge der Gruppen gleich sind. Eine durch die Verschiedenheit der Donatoreigen-

Tab. 8: Ergebnisse der Mössbauer-Spektren

Substanz	angepaßte Linien	Isomeriever- schiebung IS (mm/s)	Quadrupolauf- spaltung ΔE_Q (mm/s)	Halbwerts- breite Γ (mm/s)	x^2/Kanal
$(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2$ (I)	1	0.408	--	1.31	1.14
	2	0.408	0.363	0.94	1.03
$(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$ (II)	1	0.420	--	1.29	1.16
	2	0.417	0.321	0.92	1.01
$(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$ (III)	1	0.595	--	1.00	1.13
	2	0.590	0.40	0.97	1.03
$(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (IV)	1	0.38	--	0.97	1.07
	2	0.38	0.15	0.93	1.02
$(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ (V)	1	0.295	--	1.61	4.0
	2	0.290	0.70	1.01	1.03
$(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_6)^{26})$	1	0.48	--	1.06	
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{26})$	1	0.48	--	1.0	
$(\text{NEt}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{F}_2)^{\text{101})}$	1	0.29	--	1.09	

Meßgenauigkeit: Isomerieverschiebung ± 0.005 mm/s; Quadrupolaufspaltung ± 0.04 mm/s

schaften von N_3 - und Cl -Liganden hervorgerufene Asymmetrie in der Ladungsverteilung in den Zinnorbitalen kommt daher nicht in Betracht; die Verbreiterung der Resonanzlinien ist folglich durch die Verzerrung der Oktaeder bedingt, die von dem unterschiedlichen Raumbedarf der beiden Ligandenarten verursacht wird.

Da nur bei O_h -Symmetrie maximale Überlappung der Wellenfunktionen und damit größtmöglicher kovalenter Bindungscharakter besteht, muß in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten eine verringerte Isomerieverschiebung gegenüber den SnX_6^{2-} -Komplexen resultieren, denn die Reduzierung des Kovalenzanteils der Bindung hat eine kleinere s-Elektronendichte am Sn-Atom zur Folge ²⁶⁾¹¹¹⁾.

Der Vergleich der Mössbauer-Parameter von I und II zeigt, daß bei I der Sn_2N_2 -Ring unter Spannung steht; die Quadrupolaufspaltung von I ist gegenüber II erhöht, was auf eine Verkleinerung des Winkels $NSnN$ hinweist. Hingegen scheinen die Donatoreigenschaften der verbrückenden Azidogruppen kaum von denen der terminalen N_3 -Liganden zu differieren; das geht aus der kaum verringerten IS von I gegenüber II hervor, die vermutlich mit dem durch die stärkere Verzerrung hervorgerufenen etwas größeren ionischen Bindungscharakter zu erklären ist. Damit unterscheiden sie sich von s-gebundenen Liganden ⁸⁹⁾, die im Fall von Brückenbildung durch das Donatoratom eine um ungefähr 0,20 mm/s verkleinerte Isomerieverschiebung bewirken. Diese Größenordnung läßt sich aus den Daten der

die Azidogruppe in SnX_6^{2-} -Komplexen eine Elektro-
negativität von 8.54 ± 0.10 in der Mulliken-Skala
an, die aufgrund der beobachteten IS von 0.48 mm/s
bei $(\text{NMe}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ berechnet wurde. In der Ver-
bindung $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ betrage die Elektronegativität
nur 7.66 ± 0.06 , was mit dem verbrückenden Charakter
dieser Azidogruppe in Einklang stehe, durch den sich
eine verstärkte Elektronendelokalisierung innerhalb
der N_3 -Gruppe ergebe. (Die Autoren nehmen offensicht-
lich α,ω -verbrückende Azidogruppen an, die später von
J. Müller durch ^{14}N -NMR-Untersuchungen für Lösungen
von Me_3SnN_3 in Aceton bewiesen wurden ¹²⁵); in einer
späteren Publikation hingegen soll das gleiche Bei-
spiel α,α -Brücken zwischen zwei Zinnatomen erklären ¹²⁶)).
Es ist jedoch zu vermuten, daß durch Betätigung eines
zweiten Elektronenpaares im Sinne einer Lewis-Säure-
Base-Wechselwirkung die elektronenanziehende Wirkung
eines Liganden insgesamt ansteigt, da seine formale
Ladung zunimmt; die Bindungen zu den metallischen
Zentren sind polarer zu erwarten ⁸⁹⁾¹²⁷), so daß für
verbrückende Liganden sich nach dem Additivitätsmodell
eine höhere Elektronegativität errechnen sollte. Hier
ist die Argumentation von Huheey et al. ¹²⁰) einleuch-
tend, bei der in Betracht gezogen wird, daß auch bei
einer starken Tendenz eines Liganden, negative Ladung
zu übernehmen, seine Kapazität zur Aufnahme einer größeren
Ladungsmenge beschränkt ist.

Die Daten bei den Trialkylzinnpseudohalogeniden sind offenbar so zu verstehen, daß das große Angebot an Elektronendichte am Zinn-(IV)-atom, erzeugt durch die - in formaler Betrachtungsweise - $\text{H}_3\text{C}^\ominus$ -Substituenten, die Aufnahmefähigkeit der Pseudohalogenidgruppen übertrifft. Die kritiklose Anwendung der beschriebenen Berechnungsmethode auf die Verbindungen I und II müßte zu einer "Elektronegativität" der Azidionen von etwa 9.43 führen. Ein Außerachtlassen elektronischer bzw. sterischer Faktoren (z.B. bei den Me_3SnX -Verbindungen bzw. bei I und II) kann also leicht zu gegensätzlichen, in jedem Fall aber falschen Schlußfolgerungen verleiten.

Diese Überlegungen und Beispiele zeigen deutlich die Mängel der einfachen Modelle für eine quantitative Betrachtungsweise der Faktoren, von denen die Mössbauer-Parameter bestimmt werden.

Die Thiocyanate

a) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (IV)

Die nahezu unverbreiterte Resonanzlinie von IV beweist Sechsfachkoordination und eine sehr ausgeglichene Ladungsverteilung um das Zinnatom. Nach tabellierten Werten für die partiellen Quadrupolaufspaltungsmomente¹¹¹⁾ läßt sich für C_{2v} -Symmetrie ein Wert für ΔE^Q von 0.14 mm/s, für D_{4h} -Symmetrie ein Wert von 0.28 mm/s errechnen. Doch aus den auf den vorhergehenden Seiten erläuterten Gründen

kann diesen Zahlen keine große Bedeutung zugelegt werden; die Ladungsverteilung in den sp^3d^2 -Hybridorbitalen dürfte bei alleiniger Beteiligung sehr elektronegativer Substituenten viel ausgeglichener sein als bei teilweiser Substitution durch Alkyl- oder Arylgruppen, und an solchen Verbindungen sind die p.q.s.-Werte gewonnen und auch getestet worden. Ohne ein größeres Angebot an Ladung kann die NCS-Gruppe die starke elektronenanziehende Wirkung nicht ausüben, die ihr nach dem Wert von $+ 0.07$ ¹¹¹⁾ zukommt. Daher belegt die geringfügige Linienverbreiterung bei IV eine zumindest lokale D_{4h} -Symmetrie am Zinn, denn bei cis-Stellung sollte wegen des gegenüber Cl kleineren Radius des N-Atoms analog zu den Aziden eine gewisse Verzerrung des Oktaeders eintreten. Das Mössbauer-Spektrum von $(CH_3CN)_2SnCl_4$, in dem sicherlich ähnliche Bindungsverhältnisse wie in IV vorliegen, zeigt klar die sterische Auswirkung einer C_{2v} -Symmetrie ¹²⁸⁻¹³⁰⁾ auf die Quadrupolaufspaltung, die mit 0.81 mm/s ¹¹¹⁾ bzw. 0.91 mm/s ¹³¹⁾ angegeben wird, während die beobachtete Isomerieverschiebung mit 0.41 mm/s ¹¹¹⁾ bzw. 0.38 mm/s ¹³¹⁾ fast die gleiche wie für IV ist. Wegen der vermutlich streng oktaedrischen Anordnung um das Zentralatom ist es wohl erlaubt, die postulierte Additivität der Ligandenbeiträge zur Isomerieverschiebung als gültig anzunehmen. Es läßt sich so eine Elektronegativität des Isothiocyanatoliganden von 8.99 in der Mullikenskala erhalten, die, auf die übliche Skala umgerechnet, dem Wert 3.32 entspricht.

Diese Daten beweisen die schon aus dem Schwingungsspektrum gefolgerte Anordnung mit N-gebundenen, transständigen NCS-Liganden. Das Ergebnis stützt die Zuordnung der Schulter bei 280 cm^{-1} im IR-Spektrum zur asymmetrischen SnN_2 -Valenzschwingung, die unter Umständen wegen ihrer Lage im Bereich von ν_{SnCl} zu Fehldeutungen Anlaß geben könnte. Die starke Polarität der Sn-N-Bindung, die in der deutlichen Abnahme der Isomerieverschiebung von IV gegenüber SnCl_6^{2-} zum Ausdruck kommt, läßt die geringe Intensität von ν_{SnN_2} im Raman-Spektrum verständlich werden. Hier zeigt sich die Nützlichkeit einer kombinierten Anwendung der beiden spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung, denn in der Schwingungsspektroskopie ist eine zweifelsfreie Entscheidung oft erschwert, sei es, daß breite, wenig konturierte Banden auftreten, sei es wegen störender Banden - z.B. von Kationen herrührend -, oder daß andere Effekte, wie zufällige Entartungen eine sichere Zuordnung verhindern.

Aus der im Vergleich mit SnCl_6^{2-} - und $\text{Sn}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Ionen verringerten Isomerieverschiebung von IV geht die stärkere Elektronegativität von sp-hybridisierten N-Atomen gegenüber Cl^- und N_3^- hervor, die sich auch in der Isomerieverschiebung des $(\text{NMe}_4)_2[\text{Sn}(\text{NCO})_6]$ widerspiegelt, die mit -0.05 mm/s angegeben wird ¹²²⁾. Die gleiche Folgerung läßt sich auch aus dem Trend der Größe der Quadrupolaufspaltung in einer Serie von Verbindungen ziehen ¹¹¹⁾.

b) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{SCN})_2$ (III)

An der Resonanzlinie von III ist auffällig, daß trotz der Ähnlichkeit der Liganden gegenüber IV eine drastische Erhöhung der Isomerieverschiebung gefunden wird. Da eine Fünffach-Koordination, die zu einer IS in dieser Größenordnung führen müßte (bei $\text{SnCl}_5^\ominus$ beträgt die chemische Verschiebung etwa 0.59 mm/s^{123}), aufgrund der Schwingungsspektren ebenso wie trans-ständige NCS-Gruppen ausgeschlossen werden kann, muß angenommen werden, daß die Liganden über die Schwefelatome koordiniert sind. Die Möglichkeit dagegen, daß N- und S-Atome von zwei Liganden zwei Sn-NCS-Sn-Brücken bilden, ist mit den gefundenen Werten kaum zu vereinbaren.

Bei Verbindungen, die solche Brücken besitzen, liegen die N-Metall-S-Winkel offenbar sehr nahe bei 90° (vgl. z.B. $57)58$); eine Quadrupolaufspaltung, die durch eine Verzerrung des Koordinationspolyeders hervorgerufen ist, sollte nur gering sein. In NCS-Gruppen, die sowohl über das S- als auch über das N-Atom gebunden sind, müssen sich die Donator/Akzeptor-Eigenschaften der beiden Atome einander etwas angleichen, da die Polarisierbarkeit der Gruppe erniedrigt ist (man vergleiche mit der für -N-N-N- und -N-C-O-Brücken gegenüber terminalen Liganden niedrigeren berechneten Elektronegativität $26)121)122$); überschüssige Ladung kann weniger gut zum anderen Ende der NCS-Einheit transferiert werden, da dort ebenfalls Ladung übernommen werden muß. Der positive Wert des partiellen Quadrupolaufspaltungsmoments eines Isothiocyanat-

liganden von $+ 0.07^{111})$ müßte also verkleinert sein, der (sicherlich negative) einer Thiocyanatgruppe sollte sich gegen O hin verändert haben. Die unterschiedlichen Donatorstärken von N, Cl und S könnten daher ebenfalls, zumal bei der notwendigerweise dann vorliegenden cis-Stellung, nur eine schwache Aufspaltung der Mössbauer-Linie hervorrufen.

Auch die beobachtete Isomerieverschiebung spricht gegen eine solche Struktur. Zwei Schwefel-Liganden am SnCl_4 bewirken eine Veränderung der Resonanzlinie gegenüber SnCl_6^{2-} von $\sim + 0.19 \text{ mm/s}^{89)}$, zwei sp-hybridisierte Stickstoff-Liganden eine solche von $- 0.10 \text{ mm/s}$ (vgl. Verbindung IV). Auch ohne zu berücksichtigen, daß bei Betätigung zweier Bindungen durch die NCS-Gruppe deren elektronenanziehende Wirkung insgesamt steigen muß⁸⁹⁾, könnte man eine IS von nur etwa 0.525 mm/s erwarten (errechnet nach $\frac{0.19}{2} \text{ mm/s} - \frac{0.10}{2} \text{ mm/s} + 0.48 \text{ mm/s}$). Es ist also eine Koordination der S-Atome anzunehmen.

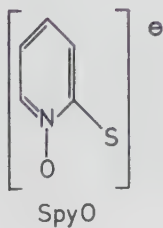
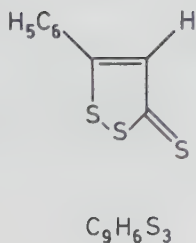
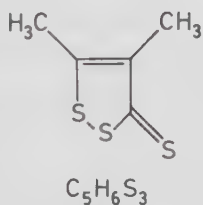
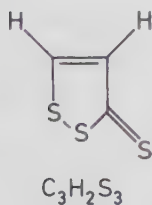
Bisher sind nur von wenigen Komplexen des Typs SnCl_4L_2 (L = S-gebundener Ligand) die Mössbauer-Parameter bekannt⁸⁹⁾¹²⁹⁾. Untersuchungen an einigen Verbindungen der Art SnCl_4X_2 , bei denen X die Donatoratome O, N, S bzw. P repräsentiert, ergaben einen sprunghaften Anstieg der Werte der Isomerieverschiebung in der Reihenfolge $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}^{89)}$. Diese Reihe entspricht der unterschiedlichen σ -Donatorstärke der Ligandatome.

Aus der Aufstellung in Tabelle 9 geht hervor, daß bei zwei S-Substituenten eine IS von etwa 0.7 mm/s bis 0.8 mm/s zu erwarten ist.

Tab. 9:

Substanz	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	ΔE^Q (mm/s)	Literatur
a) $\text{SnCl}_4 \cdot \text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$	0.70	0.87	-	89)
b) $\text{SnCl}_4 \cdot 2 (\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$	0.70	0.97	-	89)
c) $\text{SnCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3)$	0.773	1.006	-	129)
d) $\text{SnCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_3)$	0.804	1.040	-	129)
e) $\text{SnCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3)$	0.683	0.933	-	129)
f) $\text{SnCl}_2 (\text{SpyO})_2$	0.59	-	0.86	132)
g) $\text{SnCl}_4 (\text{pyO})_2$	0.42	-	-	111)
h) $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_3\text{PS}$	0.43	1.06	-	89)
i) $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{PS}$	0.49 *	1.05	-	89)

* Quelle bei Raumtemperatur



Doch kommt der gefundene kleinere Wert nicht unerwartet; mehrere, zum Teil gegenläufige Faktoren wirken gleichzeitig: Verbrückende Atome sind normalerweise schlechtere Donatoren als solche, die nur eine einzige koordinative Bindung eingehen, wie aus den Daten der Verbindungen h) und i) hervorgeht - Verbindung I ist nur als Sonderfall zu sehen, der dadurch bedingt ist, daß der Ligand aus drei gleichen Atomen besteht, weshalb der Elektronentransfer vom γ - zum α -Atom stark erleichtert ist, während bereits bei terminalen Thiocyanat-Liganden die Grenzstruktur mit einer CN-Dreifachbindung überwiegend am Grundzustand beteiligt ist - ; die CN-Gruppe dürfte einen stärkeren Elektronenzug ausüben als die Substituenten in den Beispielen a) bis e); ein Bindungswinkel S-Sn-S $\neq 90^\circ$, wie er aufgrund der Spannung des Sn₂S₂-Rings bei der Diskussion des Schwingungsspektrums von III für möglich gehalten wurde, muß zu einer Verringerung der IS führen; umgekehrt könnte unter Umständen die s-Elektronendichte am Zinn durch die negative Ladung des Komplexes gegenüber einem neutralen Komplex mit identischen Ligandatomen erhöht sein, auch wenn diese Ladung natürlich zum allergrößten Teil auf die Substituenten verteilt ist. Darüber eine begründete Aussage zu machen ist bei dem wenigen bisher vorliegenden Datenmaterial nicht möglich.

Auf jeden Fall zeigen sich deutlich die unterschiedlichen Donatoreigenschaften überwiegend sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisierter Schwefelatome bei Betätigung einer dritten Bindung, wie aus dem Vergleich der Werte von III mit den Verbindungen h) und i) hervorgeht. Hingegen scheinen sie sich in dieser Hinsicht sehr ähnlich zu verhalten, wenn sie als einzähnige Liganden auftreten; das zeigen die Daten von a) und b). Möglicherweise ist aber auch die $\geq P=S$ -Gruppe grundsätzlich ein schlechterer σ -Donator als eine $\geq C=S$ -Gruppe, wie man aus den analogen Sauerstoffverbindungen schließen kann ⁸⁹⁾, so daß zumindest ein Teil der Unterschiede der Isomerieverschiebungen von III und h) bzw. i) auf diese Ursache zurückzuführen wäre.

Aus der Isomerieverschiebung der Mössbauer-Linie ist folglich zu entnehmen, daß in III höchstwahrscheinlich S-gebundene Thiocyanat-Liganden vorliegen, während die Quadrupolaufspaltung den Schluß auf cis-Stellung zuläßt, wobei der S-Sn-S-Winkel von 90° abweichen sollte.

Der Fluorokomplex $(NMe_4)_4(SnCl_4F)_4$ (V)

Das Mössbauer-Spektrum von V zeigt eine relativ stark verbreiterte Absorptionslinie mit einer geringen Asymmetrie im Minimum der Linie. Die Isomerieverschiebung ist erwartungsgemäß beträchtlich gesunken, die im Verhältnis zu den Substanzen I - IV große Quadrupolaufspaltung

spricht für eine deutlich von regulärer Oktaedersymmetrie abweichende Anordnung der Liganden; man könnte vermuten, daß bei V fünffach koordinierte Sn-Atome vorliegen. Die folgende Überlegung soll versuchen, über die Wahrscheinlichkeit dieser Möglichkeit Aufschluß zu erhalten.

a) Es läßt sich leicht ein Zahlenwert errechnen, um den zwei Fluor-Liganden die Isomerieverschiebung gegenüber SnCl_6^{2-} erniedrigen sollten; dabei müssen allerdings sämtliche sterischen und elektronischen Faktoren innerhalb eines Komplexes mit verschiedenen Liganden unberücksichtigt bleiben. Unter Benutzung dieses Wertes, der an den oktaedrischen Komplexen errechnet wurde, kann man durch Subtraktion von 0.59 mm/s, der Isomerieverschiebung von $\text{NEt}_4\text{SnCl}_5$ ¹²³⁾, eine Zahl erhalten, die je nach den für SnF_6^{2-} verwendeten Daten ²⁶⁾¹⁰¹⁾ bei 0.43 mm/s bis 0.45 mm/s liegt (für Fünffach-Koordination ist zwar eine andere Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Elektronegativität der Liganden gegeben, doch ist der Unterschied klein, so daß die anderen Vernachlässigungen sicherlich erheblich schwerer wiegen).

b) Wird andererseits eine sechsfache Koordination mit Fluorobrücken angenommen, so errechnet sich ein Wert von 0.15 mm/s bis 0.20 mm/s.

Auf diese Art läßt sich also kein Aufschluß über die vermutliche Koordinationssphäre des Zinnatoms gewinnen; auch die Überlegung, daß bei einer Verzerrung der Symmetrie im Falle a) die IS weiter verringert sein könnte, hilft nicht weiter, da umgekehrt analog zu den Trimethylzinnpseudohalogeniden argumentiert werden kann, daß im Falle b) die Aufnahmekapazität der Fluorliganden für negative Ladung bereits nach Bindung an ein SnCl_4 -Zentrum weitgehend erschöpft sei, so daß trotz zweier Fluorliganden pro Zinnatom insgesamt weniger Ladung vom Sn abgezogen werde als bei einer Bindung der F-Atome an nur ein Sn wie in der monomeren Modellsubstanz.

Ohne ausführliche Berechnungen der am Sn-Atom induzierten Ladung ¹²⁰⁾ läßt sich daher keine Klarheit erhalten. Hier muß anhand der Befunde des Schwingungsspektrums (vgl. Abschnitt 1) angenommen werden, daß die Modellvorstellung mit Fluorobrücken verwirklicht ist, daß also Argumentation b) zutrifft. Diese gewinnt noch dadurch an Gewicht, daß eine als $(\text{NET}_4)_2(\text{SnCl}_4\text{F}_2)$ angesprochene Substanz die gleiche Isomerieverschiebung von 0.29 mm/s aufweist ¹⁰¹⁾.

Die relativ große Quadrupolaufspaltung von 0.70 mm/s legt eine starke Verzerrung der oktaedrischen Struktur nahe, so daß cis-Stellung vermutet werden kann, wobei asymmetrische Sn-F...Sn-Brücken nicht auszuschließen sind. Damit ergäbe sich lokal das Bild einer Pseudo-Fünffach-Koordination.

Ergänzende Betrachtungen

Bei Untersuchungen an ungeladenen $\text{trans-SnCl}_4\text{X}_2$ -Komplexen zeigten Ohkaku et al. ⁴⁸⁾ die Abhängigkeit der Frequenz ν_{SnCl} (E_u) von den σ -Donatoreigenschaften der Ligandatome bzw. der Stärke der Bindung Sn-X. Sie kamen dabei zu den gleichen Ergebnissen bezüglich der relativen Donatorstärke der Atome $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$ wie Philip et al. ⁸⁹⁾ aufgrund von Messungen der Mössbauer-Parameter an ähnlichen Substanzen. Der Komplex $\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2$ ²⁰ besitzt wie das Pyridin-Addukt $\text{SnCl}_4(\text{py})_2$ trans-ständige Liganden, er läßt sich daher als einziger der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe mit den in ⁴⁸⁾ besprochenen Verbindungen vergleichen. Aus dem Mössbauer-Spektrum geht eine deutliche Verringerung der s-Elektronendichte gegenüber $\text{SnCl}_4(\text{py})_2$ ($\text{IS} = 0.51 \text{ mm/s}$) ¹¹¹⁾ hervor. Entsprechend seiner elektronegativitätserhöhenden sp-Hybridisierung ist das Stickstoffatom eines NCS-Liganden also ein schwächerer σ -Donator als das Pyridin-N-Atom. Die Frequenz von ν_{SnCl} (E_u) ist bei IV jedoch um 13 cm^{-1} niedriger als bei $\text{SnCl}_4(\text{py})_2$ ⁴⁸⁾. Hierin kommt die Wirkung der negativen Ladungen zum Ausdruck, durch die sämtliche Metall-Ligand-Bindungen geschwächt werden.

Für $\text{cis-SnCl}_4\text{X}_2$ -Komplexe lassen sich solche Vergleiche wegen der zu vermutenden Abweichungen der Winkel X-Sn-X von 90° nicht durchführen. Mössbauer- und schwingungsspektroskopische Ergebnisse zeigen jedoch, daß eine Be-

ziehung zwischen der Isomerieverschiebung und den Frequenzen der SnCl-Valenzschwingungen besteht; außerdem spielen anscheinend Abweichungen von einer kubischen Anordnung um das Metallatom eine mitbestimmende Rolle. So überrascht die relativ kurzwellige Lage von νSnCl im $(\text{SnCl}_4\text{N}_3)_2^{2-}$ -Ion und in Verbindung III, bei der die Zinn-Chlor-Bindungen gegenüber denen im Komplex $\text{SnCl}_4 \cdot \text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$ trotz der negativen Ladungen leicht gestärkt erscheinen ⁴³⁾.

Die genaue Art der Abhängigkeit der SnCl-Valenzschwingungsfrequenzen konnte aus mehreren Gründen nicht festgestellt werden; das Vergleichsmaterial ist gering und zum Teil nicht übereinstimmend (vgl. z.B. ²⁶⁾¹⁰¹⁾¹³³⁾); außerdem liegen für einige dieser Verbindungen noch keine gesicherten Kenntnisse über die jeweilige Symmetrie vor ¹⁰²⁾¹³³⁾. Wegen der größeren Variationsbreite des Liganden X dürften ungeladene Komplexe für eine Untersuchung dieser Art besser geeignet sein.

Immerhin kann nach den erhaltenen Werten grob abgeschätzt werden, daß Unterschiede der Isomerieverschiebung in der Größenordnung von 0.1 mm/s die Wirkung einer einfachen negativen Ladung einer Substanz SnCl_4X_2 auf die Lage von νSnCl auszugleichen vermögen, und daß bei ungefähr gleicher Isomerieverschiebung zweier Komplexe derjenige mit zweifacher negativer Ladung eine um etwa 25 cm^{-1} längerwellige SnCl-Bande aufweisen könnte. Dies kann man einem Vergleich der jeweiligen Meßwerte von $\text{SnCl}_4 \cdot \text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$ ⁴³⁾⁸⁹⁾ und III bzw. SnCl_4bipy ⁴³⁾¹¹¹⁾ und II entnehmen.

Neuere Veröffentlichungen zeigen deutlich den Einfluß, den die Größe der Gegenionen auf die Struktur komplexer Anionen haben kann. So berichten Creaser et al.⁵¹⁾, daß in Substanzen der Zusammensetzung NR_4TiCl_5 ($\text{R} = \text{Alkyl}$) je nach der Größe des Alkylrestes R das Anion als pentagonales TiCl_5^- oder dimer als $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ vorliegt; und da bei der Verbindung $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_n$ ¹³⁴⁾, die in trimerer Form nicht als Isocyanat, sondern als Cyanursäurederivat zu bezeichnen ist, im Gitter der Substanz bei $n=3$ Lücken sind, die zwar K^+ - oder Rb^+ -, nicht aber erheblich größeren Ionen Platz bieten, läßt sich vermuten, daß in einer isoelektronischen Verbindung das Ausmaß der Oligomerisierung stark von der Größe der vorliegenden Kationen abhängt.

Daher ist denkbar, daß auch die Strukturen der Komplexe, von denen in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, bei Abwandlung der kationischen Komponente nicht erhalten bleiben.

Experimenteller Teil

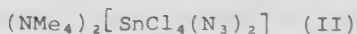
Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Operationen unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor der Benutzung evakuiert, ausgeheizt und mit getrocknetem Stickstoff gefüllt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch dynamisches Trocknen mit Molekularsieb der Porengröße $3 \text{ \AA}$ von Wasserspuren befreit. SO_2 wurde einer Stahlflasche entnommen und durch ein P_4O_{10} -gefülltes Rohr geleitet, bevor es im Reaktionsgefäß kondensiert wurde. SnCl_4 wurde durch Synthese aus den Elementen dargestellt und durch fraktionierte Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne gereinigt.



Auf 1,0 g NMe_4N_3 (8,6 mmol) wird nach Trocknen im Hochvakuum SnCl_4 im Überschuß aufdestilliert. Anschließend werden unter Rühren etwa 50 ml SO_2 aufkondensiert, wobei man den Ansatz auf -78°C kühlt. Beim langsamen Aufwärmen läßt man das SO_2 abdampfen und entfernt dann durch mehrstündiges Evakuieren im HV den größten Teil des SnCl_4 -Überschusses. Nach Zusatz von etwas Benzol zerkleinert man das klumpige Produkt, filtriert und evakuiert erneut. Man erhält so ein weißes kristallines Präparat, das stark hygroskopisch ist und keinen definierten Schmelzpunkt aufweist. Im geschlossenen Röhrchen zeigt oberhalb 320°C eine leichte Gelbfärbung eine

beginnende Zersetzung an, die bei 15 - 20° höherer Temperatur sehr rasch verläuft.

Analyse: Sn 31,22 (31,51 ber.) Cl 37,16 (37,65)
C 12,76 (12,76) H 3,44 (3,21) %



Zu einer Lösung von 903 mg (7,77 mMol) im Hochvakuum nachgetrocknetem NMe_4N_3 in etwa 50 ml SO_2 werden 1019 mg SnCl_4 (3,91 mMol), gelöst in etwa 5 ml CH_2Cl_2 , langsam unter Rühren zugetropft. Es scheidet sich ein weißer feinkristalliner Niederschlag aus, der nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels mit CH_2Cl_2 aufgeschlämmt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen ist ab 280°C Gelbfärbung zu erkennen; bei etwa 300°C geht die Zersetzung rasch vor sich.

Analyse: Sn 24,25 (24,08 ber.) Cl 28,64 (28,78)
C 19,71 (19,50) H 5,03 (4,91) %



1,613 g NMe_4SCN (12,2 mMol) werden im HV 1/2 Stunde bei 100°C nachgetrocknet. Danach wird SnCl_4 im Überschuß aufkondensiert und CH_2Cl_2 zugegeben (ca. 30 ml). Unter kräftigem Rühren wird etwa 1/2 Stunde ein lebhafter Strom von SO_2 übergeleitet, das sich zum Teil im Reaktionsgemisch löst. Dabei bildet sich allmählich

ein feinkristalliner Niederschlag. Unter weiterem Rühren wird Stickstoff übergeblasen, der das SO_2 langsam vertreibt. Nach 2 Stunden wird abgefrittet, der Niederschlag zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und einige Stunden im HV getrocknet. Man erhält 4,41 g (92 % Ausbeute) eines blaßgelben stark hygroskopischen Pulvers, das sich im geschlossenen Röhrchen ab etwa 145°C unter Braunfärbung zu zersetzen beginnt.

Analyse: C 14,74 (15,29 ber.) H 3,45 (3,08)

N 6,55 (7,13) Cl 36,80 (36,11) %

$(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (IV)

3,74 g NMe_4SCN (28,28 mmol) werden im HV 2 Stunden nachgetrocknet. Darauf werden etwa 15 ml SO_2 aufkondensiert, so daß eine klare gelbgrüne Lösung entsteht. Dazu tropft man unter Rühren 3,7 g SnCl_4 (14,2 mmol), gelöst in ca. 10 ml CH_2Cl_2 . Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird noch 1/2 Stunde gerührt, dabei dampft das SO_2 z.T. ab. Man gibt noch 40 ml CH_2Cl_2 zu, läßt absitzen und frittet den Niederschlag durch eine G 4-Fritte von der gelblichgrünen Lösung ab. Nach zweimaligem Waschen mit CH_2Cl_2 wird das Produkt mehrere Stunden im HV getrocknet. Man erhält das $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$ in fast quantitativer Ausbeute. Im geschlossenen Röhrchen

kündigt ab etwa 300°C eine sich langsam verstärkende Braunfärbung Zersetzung an, die bei etwa 330°C vollständig ist.

Analyse: C 23,92 (22,88 ber.) H 4,66 (4,61)
 N 10,56 (10,67) Cl 27,03 (27,01) %

$(\text{NMe}_4)_4(\text{SnCl}_4\text{F})_4$ (V)

Auf 1,446 g (15,52 mMol) feingepulvertes, zuvor im Hochvakuum bei 160°C getrocknetes NMe_4F werden etwa 7 g SnCl_4 destilliert und anschließend unter Rühren bei - 30°C SO_2 aufkondensiert, wobei mit etwa 30 ml Flüssigkeitsvolumen eine klare Lösung entsteht. Anschließend läßt man das SO_2 langsam verdampfen und entfernt überschüssiges SnCl_4 im Hochvakuum bei 100°-110°C. Die stark hygroskopische Substanz schmilzt inkongruent bei 238°C.

Analyse: Sn 33,63 (33,56 ber.) Cl 39,99 (40,10)
 F 5,15 (5,37) C 13,60 (13,59)
 H 3,51 (3,42) N 3,81 (3,96) %

Schwingungsspektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren standen Spektrographen der Firma Perkin-Elmer vom Typ 457 und 225 zur Verfügung. Die Verbindungen wurden als Nujol- oder Hostaflonöl-Verreibungen zwischen CsJ-Scheiben vermessen. Untersuchungen unterhalb 200 cm^{-1} erfolgten mit dem Interferometer FS-720 von Beckman; Nujol-Verreibungen, Polyäthylenfenster.

Die Raman-Spektren registrierte Herr Dr. Robert Schmitt mittels eines Cary 83-Geräts mit Laser-Anregung (5145 Å).

Mössbauer-Spektren

Zur Messung der Mössbauer-Spektren wurde die ^{119}Sn -Resonanzabsorption der Substanzen relativ gegen eine 5 mCi $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle bei einer Quellentemperatur $T = 300^\circ\text{K}$ bestimmt. Die Absorbertemperatur konnte mit Hilfe eines Verdampferkryostaten zwischen $T = 78^\circ\text{K}$ und $T = 300^\circ\text{K}$ variiert werden. Die emittierten γ -Quanten wurden mit einem Xe-Proportionalzählrohr registriert. Zur Ermittlung der charakteristischen Mössbauer-Parameter wurden an die Meßspektren symmetrische Lorentz-Linien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Durch Verwendung von Zwei-Linien-Fits wurde jeweils die Größe der unaufgelösten Quadrupolaufspaltung ΔE^Q abgeschätzt.

Analysen

Die Analysen wurden von der Firma A. Bernhardt, 5251 Elbach über Engelskirchen oder im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität durchgeführt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von Komplexen des Zinntetrachlorids mit Azid- und Thiocyanat- sowie mit Fluoridionen berichtet. Die Umsetzungen führten zu Verbindungen folgender Zusammensetzung:

- I) $(\text{NMe}_4)(\text{SnCl}_4\text{N}_3)$
- II) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{N}_3)_2]$
- III) $(\text{NMe}_4)(\text{SnCl}_4\text{SCN})$
- IV) $(\text{NMe}_4)_2[\text{SnCl}_4(\text{NCS})_2]$
- V) $(\text{NMe}_4)(\text{SnCl}_4\text{F})$

Hierbei entstehen die Addukte im Verhältnis 1 : 1 bei Umsetzung des entsprechenden Tetramethylammoniumsalzes mit überschüssigem Zinntetrachlorid, während die Verbindungen II und IV bei Einsatz stöchiometrischer Mengen erhalten werden.

Die Schwingungsspektren dieser Substanzen werden mitgeteilt und zugeordnet; aus Messungen des Mössbauer-Resonanz-Effekts wurden die Mössbauer-Parameter der Komplexe ermittelt. Die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden lassen übereinstimmende Schlußfolgerungen auf die Strukturen der anionischen Komponenten zu. Die zu bereits bekannten Antimonverbindungen isoelektronischen Komplexe I und V liegen in analogen Strukturen vor. In I bilden zwei $\text{SnCl}_4\text{N}_3^\ominus$ -Einheiten über die α -Stickstoffatome einen Sn_2N_2 -Vierring aus, während in V durch

jeweils cis-ständige weitgehend gestreckte Sn-F..Sn-Brücken ein Achtring resultiert. Die Azidogruppen von II befinden sich in cis-Stellung zueinander, hingegen nehmen die Isothiocyanatliganden in IV trans-Positionen ein. In dem thermisch wenig stabilen Addukt III ist die NCS-Gruppe über das Schwefelatom an das Zinn gebunden, wobei durch Ausbildung eines vermutlich nicht planaren Sn_2S_2 -Rings die sechsfache Koordination des Metallatoms gewahrt ist.

Die Befunde der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung lassen vermuten, daß bei Verbindungen der untersuchten Art sterischen Faktoren eine zumindest vergleichbare Bedeutung für die Größe der charakteristischen Mössbauer-Parameter zukommt wie den elektronischen Eigenschaften der Liganden.

Literaturverzeichnis

- 1a) A.H. Norbury
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 232 (1975)
Herausg.: H.J. Emeléus u. A.G. Sharpe, Academic
Press New York
- 1) N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. K.H. Schmid
Z. anorg. allg. Chem. 394, 197 (1972)
- 2) N. Wiberg u. K.H. Schmid
Chem. Ber. 100, 748 (1967)
- 3) N. Wiberg, G. Schwenk u. K.H. Schmid
Chem. Ber. 105, 1209 (1972)
- 4) P.I. Paetzold
Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963)
- 5) P.I. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke
Chem. Ber. 98, 1173 (1965)
- 6) U. Müller
Z. anorg. allg. Chem. 382, 110 (1971)
- 7) W. Beck, E. Schuierer, P. Pöllmann u. W.P. Fehlhammer
Z. Naturforsch. b 21, 811 (1966)
- 8) K. Dehnicke
Angew. Chem. 79, 253 (1967)
- 9) U. Müller u. K. Dehnicke
Z. anorg. allg. Chem. 350, 113 (1967)
- 10) U. Müller
Z. anorg. allg. Chem. 388, 207 (1972)
- 11) N. Wiberg u. K.H. Schmid
Chem. Ber. 100, 741 (1967)

- 12) U. Müller
Z. anorg. allg. Chem. 396, 187 (1973)
- 13) U. Müller
Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- 14) J. Strähle
Z. anorg. allg. Chem. 405, 139 (1974)
- 15) A.C. Vournazos
Z. anorg. allg. Chem. 164, 263 (1927)
- 16) R. Weinland u. E. Bames
Z. anorg. allg. Chem. 62, 250 (1909)
- 17) W. Bues, F. Demiray u. W. Brockner
Spectrochim. Acta 30 A, 1709 (1974)
R. Heimbürger u. M.J.F. Leroy
Spectrochim. Acta 31 A, 653 (1975)
- 18) L. Kolditz u. R. Malzahn
Z. anorg. allg. Chem. 379, 279 (1970)
- 19) H. Preiss
Z. Chem. 6, 350 (1966)
- 20) H. Preiss
Z. anorg. allg. Chem. 389, 254 (1972)
- 21) M. Centnerszwer u. J. Drucker
Z. Elektrochem. 29, 210 (1923)
- 22) W. Behne, G. Jander u. H. Hecht
Z. anorg. allg. Chem. 269, 249 (1952)
- 23) R.J. Shozda
Inorg. Chem. 6, 1919 (1967)
- 24) F. Weller
Dissertation Universität Marburg 1971

- 25) F. Pétillon, M.-T. Youinou u. J.-E. Guerschais
Bull. soc. chim. France 1969, 4293
- 26) R.H. Herber u. H.-S. Cheng
Inorg. Chem. 8, 2145 (1969)
- 27) D. Forster u. W. deW. Horrocks, Jr.
Inorg. Chem. 5, 1510 (1966)
- 28) W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer
u. K. Feldl
Chem. Ber. 100, 2335 (1967)
- 28a) U. Müller
Strucutre and bonding 14, 141 (1973), Springer-Ver-
lag Berlin - Heidelberg - New York
- 29) N. Wiberg u. B. Neruda
Chem. Ber. 99, 740 (1966)
- 30) J.S. Thayer u. R. West
Inorg. Chem. 4, 114 (1965)
- 31) R.F. Ziolo, A.P. Gaughan, Z. Dori, C.G. Pierpont
u. R. Eisenberg
Inorg. Chem. 10, 1289 (1971)
- 32) C.G. Pierpont, D.N. Hendrickson, D.M. Duggan,
F. Wagner u. E.K. Barefield
Inorg. Chem. 14, 604 (1975)
- 33) W.P. Fehlhammer u. L.F. Dahl
J. am. chem. Soc. 94, 3377 (1972)
- 34) G.W. Bushnell u. M.A. Khan
Can. J. Chem. 52, 3125 (1974)

- 35) F. Wagner, M.T. Mocella, M.J. D'Aniello, Jr.,
A.H.-J. Wang u. E.K. Barefield
J. am. chem. Soc. 96, 2625 (1974)
- 36) Z. Dori u. R.F. Zioło
Chem. Rev. 1973, 247
- 37) J. Müller u. K. Dehnicke
Z. anorg. allg. Chem. 348, 261 (1966)
- 38) A. Klopsch u. K. Dehnicke
Chem. Ber. 108, 420 (1975)
- 39) D.M. Duggan u. D.N. Hendrickson
Inorg. Chem. 12, 2422 (1973)
- 40) J.R. Ferraro
Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordi-
nation Compounds, Plenum Press, New York 1971
- 41) G.L. Bottger u. A.L. Geddes
Spectrochim. Acta 21, 1701 (1965)
- 42) J.S. Thayer
Organometal. Chem. Rev. 1, 157 (1966)
- 43) N. Ohkaku u. K. Nakamoto
Inorg. Chem. 12, 2446 (1973)
- 44) A. Zalkin u. D.E. Sands
Acta crystallogr. 11, 615 (1958)
- 45) T.J. Kistenmacher u. G.D. Stucky
Inorg. Chem. 10, 122 (1971)
- 46) G.W.A. Fowles, D.A. Rice u. R.A. Walton
Spectrochim. Acta 25 A, 1035 (1969)

- 47) I.R. Beattie, M. Milne, W. Webster, H.E. Blayden,
P.J. Jones, R.C.G. Killeen u. J.L. Lawrence
J. Chem. Soc. (A) 1969, 482
- 48) N. Ohkaku u. K. Nakamoto
Inorg. Chem. 12, 2440 (1973)
- 49) J.A. Creighton u. J.H.S. Green
J. Chem. Soc. (A) 1968, 808
- 50) R.J.H. Clark u. M.A. Coles
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2454
- 51) C.S. Creaser u. J.A. Creighton
J. Chem. Soc. Dalton 1975, 1402
- 52) C. Panattoni u. E. Frasson
Acta crystallogr. 16, 1258 (1963)
- 53) R. Grönbaek u. J.D. Dunitz
Helv. Chim. Acta 47, 1889 (1964)
- 54) T. Wizemann, H. Müller, D. Seybold u. K. Dehnicke
J. Organometal. Chem. 20, 211 (1969)
- 55) J. Chatt, L.A. Duncanson, F.A. Hart u. P.G. Owston
Nature 181, 43 (1958)
- 56) D.M. Duggan u. D.N. Hendrickson
Inorg. Chem. 13, 2929 (1974)
- 57) M. Nardelli, G.F. Gasparri, A. Musatti u. A.
Manfredotti
Acta crystallogr. 21, 910 (1966)
- 58) A. Mangia, M. Nardelli u. G. Pelizzi
Acta crystallogr. B 30, 487 (1974)

- 59) D.V. Naik, G.J. Palenik, S. Jacobson u. A.J. Carty
J. am. chem. Soc. 96, 2286 (1974)
- 60) F. Weller u. K. Dehnicke
J. Organometal. Chem. 36, 23 (1973)
- 61) N. Atam, H. Müller u. K. Dehnicke
J. Organometal. Chem. 37, 15 (1972)
- 62) K. Dehnicke
Angew. Chem. 79, 942 (1967)
- 63) A. Mawby u. G.E. Pringle
Chem. Comm. 1970, 385
- 64) M. Wada u. R. Okawara
J. Organometal. Chem. 8, 261 (1967)
- 65) Y.M. Chow
Inorg. Chem. 10, 672 (1971)
- 66) N. Bertazzi, G. Alonzo, F. Di Bianca u. G.C. Stocco
Inorg. Chim. Acta 12, 123 (1975)
- 67) P.C.H. Mitchell u. R.J.P. Williams
J. Chem. Soc. 1960, 1912
- 68) A. Turco u. C. Pecile
Nature 191, 66 (1961)
- 69) A. Sabatini u. I. Bertini
Inorg. Chem. 4, 959 (1965)
- 70) C. Pecile
Inorg. Chem. 5, 210 (1966)
- 71) D.A. Buckingham, I.I. Creaser u. A.M. Sargeson
Inorg. Chem. 9, 655 (1970)
- 72) H.H. Schmidtke
J. am. chem. Soc. 87, 2522 (1965)

- 73) F. Basolo, J.L. Burmeister u. A.J. Poe
J. am.chem. Soc. 85, 1700 (1963)
- 74) J.L. Burmeister u. F. Basolo
Inorg. Chem. 3, 1587 (1964)
- 75) A. Sabatini u. I. Bertini
Inorg. Chem. 4, 1665 (1965)
- 76) F. Basolo, W.H. Baddley u. K.J. Weidenbaum
J. am. chem. Soc. 88, 1576 (1966)
- 77) S. Jacobson, Y.S. Wong, P.C. Chieh u. A.J. Carty
Chem. Comm. 1974, 520
- 78) G.J. Palenik, W.L. Stefen, M. Mathew, M. Li u.
D.W. Meek
Inorg. nucl. chem. letters 10, 125 (1974)
- 79) J.E. Huheey u. S.O. Grim
Inorg. nucl. chem. letters 10, 973 (1974)
- 80) A.H. Norbury, P.E. Shaw u. A.I.P. Sinha
J. Chem. Soc. Dalton 1975, 742
- 81) S. Ahrland, J. Chatt u. N.R. Davies
Quart. Rev. 12, 265 (1958)
- 82) R.G. Pearson
J. am. chem. Soc. 85, 3533 (1963) und J. Chem.
Educ. 9, 581 (1968)
- 83) R.A. Forder u. G.M. Sheldrick
Chem. Comm. 1969, 1125
- 84) A.H. Norbury u. A.I.P. Sinha
Quart. Rev. 24, 69 (1970)
- 85) E.O. Fischer
Monatshefte 5, 426 (1884)

- 86) G. Sterr u. R. Mattes
Z. anorg. allg. Chem. 322, 319 (1963)
- 87) R.C. Paul, V. Nagpal u. S.L. Chadha
Inorg. Chim. Acta 6, 335 (1972)
- 88) A.W. Laubengayer u. W.C. Smith
J. am. chem. Soc. 76, 5985 (1954)
- 89) J. Philip, M.A. Mullins u. C. Curran
Inorg. Chem. 7, 1895 (1968)
- 90) M. Webster u. P.H. Collins
Inorg. Chim. Acta 9, 157 (1974)
- 91) W.L. Groeneveld
Rec. Trav. Chim. 71, 1152 (1952)
- 92) R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen u. W.N. Mills
Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971)
- 93) J.A. Douek u. J.T. Spickett
J. inorg. nucl. Chem. 35, 511 (1973)
- 94) D. Forster u. W. deW. Horrocks, Jr.
Inorg. Chem. 6, 339 (1967)
- 95) D.V. Naik, W.R. Scheidt
Inorg. Chem. 12, 272 (1973)
- 96) G. Brokaar, W.L. Groeneveld u. J. Reedijk
Rec. Trav. Chim. 89, 1117 (1970)
- 97) B.R. Chamberlain u. W. Moser
J. Chem. Soc. (A) 1969, 354
- 98) z.B. Literaturstelle 92) Ref. 6, 15, 17
- 99) A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy, S.H. Simonsen u.
L.K. Thompson
Can. J. Chem. 48, 3076 (1970)

- 100) Literaturstelle 92) Ref. 9
- 101) C.A. Clausen, III u. M.L. Good
Inorg. Chem. 9, 817 (1970)
- 102) M.L. Good u. C.A. Clausen, III
Proc. Symp. Coord. Chem. 3rd 1970 (1), 445
- 103) I.L. Wilson u. K. Dehnicke
J. Organometal. Chem. 67, 229 (1974)
- 104) J.L. Atwood u. W.R. Newberry, III
J. Organometal. Chem. 65, 145 (1974)
- 105) F. Weller u. K. Dehnicke
J. Organometal. Chem. 35, 237 (1972)
- 106) J.L. Atwood u. W.R. Newberry, III
J. Organometal. Chem. 66, 15 (1974)
- 107) H. Preiss
Z. anorg. allg. Chem. 346, 272 (1966)
- 108) G. Allegra u. G. Perego
Acta crystallogr. 16, 185 (1963)
- 109) Literaturstelle 103) Ref. 4
- 110) I.R. Beattie, K.M.S. Livingston, G.A. Ozin u.
D.J. Reynolds
J. Chem. Soc. (A) 1969, 958
- 111) G.M. Bancroft u. R.H. Platt
Advances inorg. chem. radiochem. 15, 59 (1972)
Herausg.: H.J. Emeléus u. A.G. Sharpe, Academic
Press, New York
- 112) C.G. Davies, R.J. Gillespie, P.R. Ireland u. J.M. Sowa
Can. J. Chem. 52, 2048 (1974)

- 113) A.J. Edwards u. R.J.C. Sills
J. Chem. Soc. Dalton 1974, 1726
- 114) H. Kriegsmann u. G. Kessler
Z. anorg. allg. Chem. 318, 277 (1962)
- 115) I. Wharf u. D.F. Shriver
Inorg. Chem. 8, 914 (1969)
- 116) U. Müller, K. Dehnicke u. K.S. Vorres
J. inorg. nucl. Chem. 30, 1719 (1968)
- 117) K. Dehnicke u. J. Weidlein
Chem. Ber. 98, 1087 (1965)
- 118) V.I. Goldanskii
At. Energy Rev. 4, 3 (1963); zitiert in 120)
- 119) M. Cordey-Hayes
J. inorg. nucl. Chem. 26, 915 (1964)
- 120) J.E. Huheey u. J.C. Watts
Inorg. Chem. 10, 1553 (1971)
- 121) H.-S. Cheng u. R.H. Herber
Inorg. Chem. 9, 1686 (1970)
- 122) K.L. Leung u. R.H. Herber
Inorg. Chem. 10, 1020 (1971)
- 123) R.V. Parish u. R.H. Platt
J. Chem. Soc. (A) 1969, 2145
- 124) B.W. Fitzsimmons, N.J. Seeley u. A.W. Smith
J. Chem. Soc. (A) 1969, 143
- 125) J. Müller
J. Organometal. Chem. 51, 119 (1973)

- 126) N. Bertazzi, G. Alonzo, R. Barbieri u. R.H. Herber
J. Organometal. Chem. 65, 23 (1974)
- 127) R.-A. Laber u. A. Schmidt
Z. anorg. allg. Chem. 409, 129 (1974)
- 128) I.R. Beattie u. L. Rule
J. Chem. Soc. 1964, 3267
- 129) F. Petillon u. J.E. Guerschais
J. inorg. nucl. Chem. 37, 1863 (1975)
- 130) I.R. Beattie, G.P. McQuillan, L. Rule u. M. Webster
J. Chem. Soc. 1963, 1514
- 131) Literaturstelle 129) Ref. 27
- 132) D. Petridis, F.P. Mullins u. C. Curran
Inorg. Chem. 9, 1270 (1970)
- 133) R.J.H. Clark, L. Maresca u. R.J. Puddephatt
Inorg. Chem. 7, 1603 (1968)
- 134) U. Müller
Z. anorg. allg. Chem., im Druck

Lebenslauf

24.5.1946	geboren in Hofheim/Taunus
Ostern 1952	Einschulung in die Volksschule Frankfurt - Griesheim
Frühjahr 1965	Abitur am humanistischen Lessing- Gymnasium in Frankfurt am Main
SS 65 - WS 67/68	Chemiestudium an der Philipps- Universität Marburg
SS 68 - SS 69	Chemiestudium an Albert-Ludwigs- Universität Freiburg/Brsg.
WS 69/70 - SS 72	Chemiestudium an der Philipps- Universität Marburg
26.3.1971	Hauptdiplomprüfung für Chemiker
August 1971 - Juni 1972	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke
August 1972	Beginn der vorliegenden Disserta- tion bei Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke
12.9.1975	Eheschließung mit Marlene Dziewior

